

**В. Ф. МАРКОВ
Л. Н. МАСКАЕВА**

ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева

Технология тонкопленочных твердотельных сенсоров

Учебное пособие

Под общей редакцией доктора химических наук,
профессора В. Ф. Маркова

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки
18.03.01, 18.04.01 — Химическая технология

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 543:621.382.049.774(075.8)
ББК 34.7я73+32.853я73
М26

Рецензенты: М. Г. Зуев, д-р хим. наук, проф., главный науч. сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН; А. В. Шнайдер, канд. техн. наук, начальник каф. пожарной автоматики Уральского института ГПС МЧС России, подполковник внутр. службы

Марков, В. Ф.

М26 Технология тонкопленочных твердотельных сенсоров: учеб. пособие / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева ; [под общ. ред. д-ра хим. наук, проф. В. Ф. Маркова] ; Мин-во науки и высш. образования РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 148 с.
ISBN 978-5-7996-2769-0

В учебном пособии даны характеристики и рассмотрены технологические приемы получения тонкопленочных твердотельных сенсоров, их конструкционные особенности, основные параметры, назначение и области их применения. Особое внимание уделено оптическим датчикам и химическим сенсорам, их характеристикам и основным преимуществам. Представлены общие положения и законы распространения ИК-излучения. Рассмотрено использование наноструктурных материалов для создания фотодетекторов и сенсоров различного назначения.

Пособие предназначено студентам высших учебных заведений, обучающимся по направлениям подготовки 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология». Оно может быть также полезно аспирантам и преподавателям вузов материаловедческих специальностей.

Библиогр.: 21 назв. Рис. 73. Табл. 7.

Учебное издание

Марков Вячеслав Филиппович
Маскаева Лариса Николаевна

ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

Подписано в печать 04.12.2019. Формат 60×84 1/16. Цифровая печать.
Усл. печ. л. 8,6. Уч.-изд. л. 7,2. Тираж 50 экз. Заказ 352.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41; e-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13; факс: 8 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

ISBN 978-5-7996-2769-0

© Уральский федеральный университет, 2019

Введение

S*ensus* (лат.) — «чувство», «ощущение». Человек имеет пять основных органов чувств: зрение, слух, осязание, обоняние и вкус. Насколько они совершенны, и достаточны ли для современной жизни? Так, глаз человека воспринимает солнечный свет в диапазоне $0,40 \div 0,76$ мкм. Это ничтожно малый участок в интервале электромагнитного спектра от 10^{-5} мкм до 10^9 мкм. В то же время в этом диапазоне глаз различает от 5 до 10 млн оттенков цвета, а в полной темноте способен даже фиксировать единичные фотоны. Воспринимаемый человеком диапазон звуковых частот составляет 16—20000 Гц. У некоторых животных этот интервал значительно шире. И опять восприятие звука очень дифференцировано: в этом диапазоне ухо различает 3—4 тыс. звуковых тонов по их высоте. Что касается чувствительности носа человека к некоторым запахам, то она может быть относительно высокой, но при этом очень субъективной. То же относится к осязанию и особенно к восприятию вкуса. Чувствительность может быть сильно изменена в результате длительного действия (закаливание, тренировка). При этом восприятие запаха, тактильная чувствительность подчиняются нелинейному по своей сути закону Вебера-Фехнера (оценка раздражителя нелинейно связана с его силой). У человека существует жизненная потребность значительного расширения диапазонов восприятия действия окружающих его физических факторов, особенно волнового излучения, а также повышения уровня чувствительности и надежности восприятия. Эту задачу выполняют различные сенсоры, датчики, детекторы. Считается также, что знания, не имеющие количественной оценки, теряют свою ценность. Из существующих используемых датчиков особую перспективу имеют приборы, изготовленные в тонкопленочном исполнении. Это связано как с характерной для них

в большинстве случаев высокой чувствительностью, так и возможностью снижения коммерческой стоимости за счет использования разработанных микроэлектронных технологий, отличающихся высокой тиражностью производства.

Понятие «тонкая пленка» обозначает слой толщиной не более 2–3 мкм. Тонкие пленки сегодня являются основой современной микроэлектроники и широко используются в полупроводниковых, гибридных и совмещенных интегральных микросхемах для создания проводящих поверхностей, различных функциональных элементов, изоляции между элементами и проводниками. Помимо необходимых электрофизических параметров, от них требуется хорошая адгезия (прочность связи с материалом подложки). Тонкие пленки различных полупроводниковых, а также некоторых диэлектрических материалов являются во многих случаях основой современных сенсорных элементов и всевозможных датчиков физических воздействий. Технологии изготовления датчиков чаще всего определяются известными способами получения полупроводниковых материалов. В их основе лежат химические или физические процессы кристаллизации, вакуумного нанесения, различных видов эпитаксии, химического осаждения.

Настоящее учебное пособие призвано дать краткое описание основных понятий и свойств, предъявляемых к тонкопленочным сенсорам, их классификации, конструктивных особенностей, технологических приемов, используемых для их изготовления, областей применения. Особое внимание уделено оптическим датчикам и химическим сенсорам, их преимуществам в использовании. В пособии рассмотрено использование наноматериалов для создания высокочувствительных сенсоров различного назначения.

Книга является универсальным пособием как для студентов и аспирантов, специализирующихся в области физико-химических технологий материалов электронной техники, так и для научных сотрудников, работа которых связана с получением и исследованием тонкопленочных функциональных материалов для микро- и оптоэлектроники.

Глава 1. Основные понятия и определения

1.1. Функции и классификация датчиков и сенсоров

Термины «сенсор» и «датчик» считаются по своему основному содержанию словами-синонимами (датчик — это фактически калька с англоязычного термина *sensor*). Согласно ГОСТ Р 51086—97 РФ, датчик — это конструктивно обособленный первичный измерительный преобразователь, на который непосредственно воздействует измеряемая физическая величина, представляющий собой техническое средство с нормируемыми характеристиками, служащее для преобразования измеряемой величины в другую величину, или измерительный сигнал, удобный для обработки, хранения, индикации, передачи, дальнейших преобразований. Первичный измерительный преобразователь является, по сути, первым преобразователем в измерительной цепи измерительного прибора. Датчики — это устройства, регистрирующие и измеряющие сигнал. Примером простейшего датчика может служить ртутный термометр. В качестве чувствительного элемента используется ртуть, температурная шкала выполняет роль сигнализатора, а объектом наблюдения является температура. Таким образом, датчик — это непосредственно компонент измерительной системы.

Иногда в технической литературе делаются различия между понятием датчика и сенсора. В этом случае под сенсором понимается устройство, способное преобразовать изменения, произошедшие в объекте наблюдения в информационный сигнал. При этом классификация сенсоров по назначению эквивалентна такой же

классификации датчиков. При измерении сенсорами и датчиками одной и той же величины датчики будут просто демонстрировать данные, а сенсоры еще и преобразовывать их в информационный сигнал. В определенном смысле сенсор может трактоваться как улучшенный датчик, поскольку его структура может содержать узел обработки информации. В свою очередь, детекторы сигнал только обнаруживают. Детектор не обязан (хотя и может) выдавать информацию о величине сигнала, для датчика это основная функция.

Техника конструирования и применения датчиков развилась в самостоятельную ветвь измерительной техники — сенсорику. Она дополняет и расширяет возможности чувств и ощущений человека. Без современных датчиков невозможен прогресс техники, науки, общества; невозможен контроль технологических процессов, качества продукции, состояния здоровья, окружающей среды.

Существует ряд основных требований, предъявляемых к современным датчикам:

- однозначная зависимость выходной величины от входной;
- высокий уровень чувствительности;
- избирательность;
- воспроизводимость показаний независимо от времени использования;
- надежность;
- небольшие размеры и малая масса;
- отсутствие воздействия датчика на контролируемый процесс;
- совместимость с другими устройствами;
- невысокая стоимость и доступность.

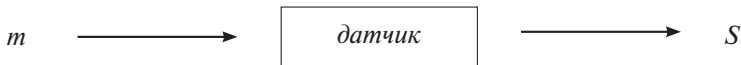
Все датчики, использующие различные технологические решения, можно разделить на несколько категорий. Одной из удобных классификаций служит назначение устройства:

- датчики присутствия и движения;
- датчики положения, перемещения и уровня;
- датчики скорости и ускорения;
- датчики силы;
- датчики давления;

- расходомеры;
- акустические датчики;
- датчики влажности;
- оптические датчики;
- датчики температуры;
- химические и биологические датчики обнаружения и определения содержания химических элементов и веществ.

Сигнал, как правило, имеет электрическую природу. Это заряд, ток, падение напряжения, электрическое сопротивление, емкость и т. д.

Датчик устанавливает коррелирующую зависимость между величиной сигнала и изменяющейся физической величиной: $S = f(m)$. Измеряя S , можно определить m .



Зависимость между S и m устанавливается экспериментально в результате градуировки S по известным значениям m (рис. 1.1).

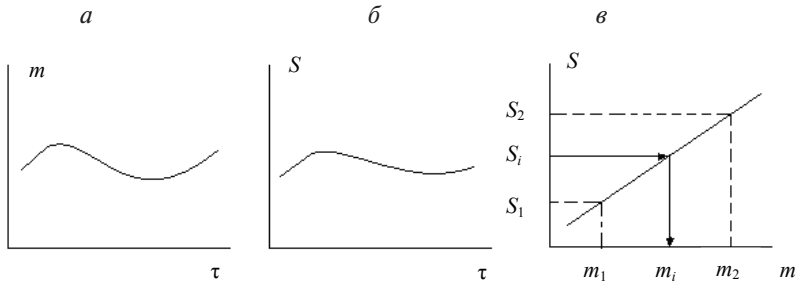


Рис. 1.1. Коррелирующая зависимость между величиной сигнала S и изменяющейся физической величиной m с последующей градуировкой значений:

a — изменение физической величины во времени; $б$ — изменение сигнала;
 $в$ — градуировочная зависимость

При градуировке датчика стараются найти линейную зависимость между S и m . По ней определяют значение физического параметра.

Датчик в своем составе может иметь вторичный преобразователь первичной информации, осуществляющий предварительную обработку сигнала или усилитель отклика.

Важной проблемой при использовании датчиков является обеспечение постоянства чувствительности, которая должна как можно меньше зависеть от поведения m , частоты ее изменения, от времени измерения, от воздействия других физических величин, т. е. датчик должен иметь максимально возможную избирательность.

С точки зрения вида сигнала на его выходе датчик может быть активным (генераторным), выдающим заряд q , падение напряжения U или величину тока I , либо пассивным (параметрическим) с выходными значениями электрического сопротивления R , емкости C , индуктивности L , изменяющимися соответственно входной величине.

Под сигналом в общем случае подразумевают материальный носитель информации. Различают непрерывную и дискретную форму сигнала. Непрерывная имеет вид какого-то физического процесса (информация в нем определяется размером измеряемого параметра: амплитудой A , интенсивностью I , частотой f). Дискретную форму называют еще кодированной, информация в ней заключена в числе элементов кода, их расположении во времени и пространстве.

Различие между активными и пассивными датчиками обусловлено их эквивалентными электрическими схемами, отражающими отличия в природе физических явлений и процессов.

Активные датчики являются источником выдаваемого электрического сигнала, а измерение изменений параметров пассивных датчиков производится косвенно, в результате его обязательного включения в схему с внешним источником тока. Так, измерение R осуществляется по изменению I или U внешнего источника.

Источником электрического сигнала пассивных датчиков является совокупность самого датчика и электрической схемы, формирующей его сигнал.

1.2. Активные датчики

Принцип действия активных датчиков основан на том или ином физическом явлении, обеспечивающем преобразование измеряемой величины в электрическую форму энергии. При их создании используют различные физические эффекты, некоторые из них приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Физические эффекты, использующиеся для создания активных датчиков

Измеряемая величина	Используемый физический эффект	Выходная величина
Температура	Термоэлектрический эффект	U
Поток оптического излучения	Пироэлектрический эффект Внешний фотоэффект Внутренний фотоэффект в — полупроводнике с р-п-переходом; — в фототранзисторе. Фотоэлектромагнитный эффект	q I U U, I U
Сила, давление, ускорение	Пьезоэлектрический эффект	q
Скорость	Электромагнитная индукция	U
Перемещение	Эффект Холла	U

Датчик, реализующий термоэлектрический эффект, — это термопара, которая содержит два проводника M_1 и M_2 различной химической природы. Их спаи, находящиеся при T_1 и T_2 , являются местом возникновения термоЭДС, пропорциональной T_1 . Температура второго спаи T_2 известна (обычно $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), рис. 1.2.

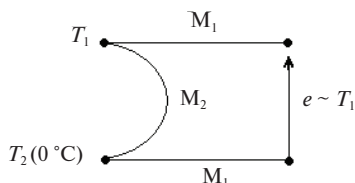


Рис. 1.2. Схема термоэлектрического элемента

В датчике с **пироэлектрическим эффектом** кристаллы пироэлектрика (например, триглицинсульфата) при действии оптического излучения испытывают спонтанную электрическую поляризацию в результате теплового нагрева. На двух противоположащих гранях при этом появляются электрические заряды.

Изменение поглощенного кристаллом оптического потока изменяет его поляризацию, которую измеряют как падение напряжения U на зажимах конденсатора, рис. 1.3.

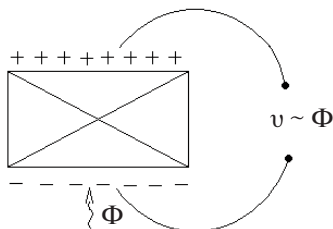


Рис. 1.3. Модель работы пироэлектрического элемента

В датчике с **пьезоэлектрическим эффектом** изменение механического напряжения в кристалле (обычно кварца) приводит к его деформации и появлению на противоположных поверхностях кристалла электрических зарядов противоположного знака. В качестве сигнала измеряется U между гранями кристалла пьезоэлектрика (рис. 1.4).

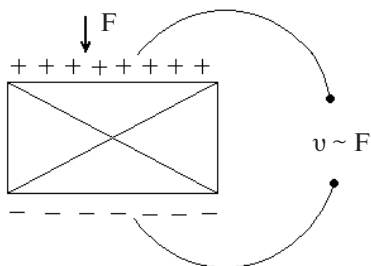


Рис. 1.4. Модель работы пьезоэлектрического элемента

В датчике, использующем явление **электромагнитной индукции**, при перемещении проводника в постоянном электромагнитном

поле возникает ЭДС, пропорциональная изменению магнитного потока и, следовательно, скорости его перемещения (рис. 1.5).

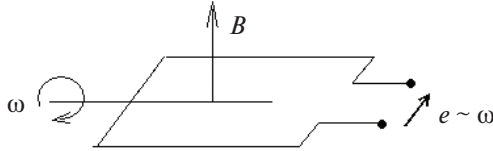


Рис. 1.5. Явление электромагнитной индукции

Аналогично, когда замкнут контур, подвергающийся воздействию переменного магнитного потока, из-за перемещения контура или источника поля (магнита) возникающая ЭДС пропорциональна магнитной напряженности поля ($\text{ЭДС} \sim B$). Измерение ЭДС электромагнитной индукции в таком датчике позволяет определить скорость перемещения объекта, механически связанного с подвижным элементом подобного датчика.

В датчиках, использующих фотоэлектрические эффекты, общим является генерирование носителей электрических зарядов под действием света, рис. 1.6.

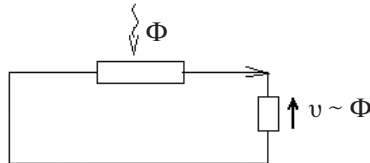


Рис. 1.6. Измерение фотоЭДС-элемента

В вакуумном фотоэлементе (внешний фотоэффект) освобожденные фотоэлектроны покидают катод и образуют ток, текущий к аноду под действием приложенного электрического поля, величина которого пропорциональна оптическому потоку ($I \sim \Phi$).

В полупроводниковом фотодиоде с внутренним фотоэффектом электроны и дырки, освобожденные в окрестностях p - n -перехода, перемещаясь под действием электрического поля, вызывают изменение падения напряжения на границах полупроводникового кристалла. То же практически происходит в фоторезисторе: гене-

рируемые световым потоком носители под действием приложенного напряжения создают ток. Для определения величины облученности можно измерять его величину либо падение напряжения на нагрузочном сопротивлении. Максимальное значение падения напряжения имеет место при равенстве темнового сопротивления фоторезистора сопротивлению нагрузки ($R_T = R_H$).

Датчики на основе эффекта Холла. При пропускании электрического тока через образец (пленку и кристалл) полупроводника, находящегося в магнитном поле, в направлении, перпендикулярном полю, возникает ЭДС, пропорциональная току и напряженности магнитного поля, рис. 1.7.

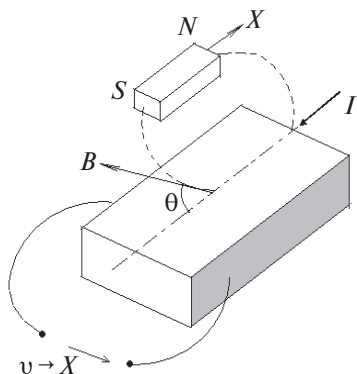


Рис. 1.7. Возникновение эффекта Холла

Датчик Холла используется для определения угла или расстояния перемещения объектов, а также величин, преобразуемых в перемещения (например, давления). Постоянный магнит датчика механически связан с объектом и при смещении магнита пропорционально изменению напряженности магнитного поля изменяется выходное напряжение, снимаемое с датчика (величина питающего тока при этом должна быть постоянной).

В датчике на основе фотоэлектромагнитного эффекта полупроводник, размещенный между полюсами магнита, освещается источником света. Вблизи поверхности кристалла возникает высокая

концентрация электронно-дырочных пар, которые диффундируют внутрь. Заряды различного знака отклоняются магнитным полем в противоположные стороны, устанавливая пропорциональную зависимость между величиной оптического потока и разностью потенциалов ($\Delta\Phi \sim \Phi$).

1.3. Пассивные датчики

Изменение сигнала с пассивного датчика происходит за счет воздействия измеряемой величины либо на геометрию и размеры элементов датчика, либо на электрические и магнитные свойства его материала, либо на то и другое одновременно (в этом случае датчик содержит подвижный или деформирующийся элемент).

Электрические и другие свойства материала зависят от температуры, давления, влажности, уровня освещения и т. д. Если меняется одна величина, а другие постоянны, то, имея градуировочную кривую, характеризующую соответствие между свойством материала и измерительной величиной, можно определить ее значения. В табл. 1.2 приведены некоторые физические принципы и материалы, используемые в пассивных датчиках.

Таблица 1.2

Физические принципы и материалы, используемые в пассивных датчиках

Измеряемая величина	Электрическая характеристика изменений под действием измеряемой величины	Тип материала
Температура	R	Pt, Ni, Cu, полупроводники
Сверхнизкие температуры	ϵ (диэлектрическая проницаемость)	Стекло, керамика
Оптическое излучение	R	Полупроводники
Деформация	R, μ (магнитная проницаемость)	Сплавы Ni, легированный Si, ферромагнитные сплавы

Окончание табл. 1.2

Измеряемая величина	Электрическая характеристика изменений под действием измеряемой величины	Тип материала
Перемещение	R	Bi, InSb, магнитно-резистивные материалы
Влажность	R ϵ (диэлектрическая проницаемость)	LiCl, Al ₂ O ₃ , полимеры

Измерение параметров пассивных датчиков возможно лишь путем включения его в специальную электрическую схему, содержащую источник питания и схему формирования сигнала. При этом электрические схемы включения могут быть следующих видов:

- потенциометрические (параллельно соединен источник и датчик — потенциометр);
- мостовая, разбалансировка которой характеризует изменение параметра датчиков;
- колебательный контур, включающий в себя параметры датчика;
- операционный усилитель (здесь параметры датчика являются элементами, определяющими коэффициент усиления).

Выбор схемы формирования сигнала является очень важным этапом в проведении измерений. От этого зависит чувствительность, линейность, селективность, погрешность измерений.

1.4. Комбинированные датчики

На практике не всегда удастся преобразовать в один этап неэлектрические величины в электрические. В этом случае это делается за счет двойного преобразования: неэлектрическая величина → промежуточная неэлектрическая величина → электрическая величина. Комбинированный датчик по сути — это совокупность двух измерительных приборов. Такие датчики удобны для измерения механических величин. Давление, например, можно изме-

ритель с помощью мембраны (первичный преобразователь), с которой связан тензодатчик, генерирующий электрический сигнал (вторичный преобразователь).

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение датчика согласно ГОСТ Р 51086–97.
2. Перечислите основные требования, предъявляемые к современным датчикам.
3. В чем заключается основное отличие активных и пассивных датчиков?
4. Назовите физические эффекты, используемые для создания активных датчиков.
5. Что измеряется в качестве сигнала в датчике с пьезоэлектрическим эффектом?
6. Назовите главное условие измерения параметров пассивных датчиков.
7. Что представляет собой комбинированный датчик и чем вызвана необходимость его использования?

Глава 2. Характеристики датчиков и сенсоров

2.1. Чувствительность датчика

Чувствительность — основной параметр при выборе датчика. Он определяется в области номинальных параметров как отношение изменения сигнала ΔS к соответствующему изменению измеряемой величины m :

$$S = \frac{\Delta S}{\Delta m} \quad (2.1)$$

Эта характеристика определяется изготовителем датчика и позволяет оценить выходной сигнал, зная пределы изменения измеряемой величины, т. е. сделать выбор датчика для измерительной системы в соответствии с требованиями измерений.

Размерность S зависит от принципа работы датчика и природы измеряемой величины: для терморезистора это Ом/°С, для термопары — мкВ/°С, для обнаружительной способности фотоприемника — см Вт⁻¹ Гц^{1/2}.

Чувствительность датчика зависит от:

- физического принципа, лежащего в основе его работы;
- выбора материала датчика;
- размера датчика (часто);
- устройства датчика;
- измерительной схемы;
- температуры окружающей среды;
- величины или частоты напряжения питания;
- частоты изменения измеряемых величин.

При зависимости от величины напряжения питания указывается значение чувствительности на 1 В напряжения питания.

Для датчиков, содержащих полупроводниковые элементы, большое влияние на чувствительность оказывает температура. Поэтому, определяя чувствительность таких датчиков, всегда указывают температуру, при которой проведено измерение, и коэффициент температурной чувствительности (коэффициент преобразования).

Для термотранзистора *AGP* коэффициент преобразования $K = 156$ при $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, а $dK/dT = -2,3 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$. Для *PbS* $dE/dT = 4,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Большое влияние на чувствительность оказывает частота изменения измерительной величины (чем больше f , тем больше может быть влияние). Это связано обычно с механической, тепловой и электрической инерцией датчика или устройства, связанного с ним, которое мешает мгновенному следованию сигнала за измеряемой величиной. Наиболее часто это связано с такими элементами электрической схемы, как резисторы, конденсаторы, катушки индуктивности, в которых происходят переходные процессы. Причинами могут быть и физические принципы работы датчика.

В зависимости от частоты изменения m различают статический режим работы датчика или динамический. В первом случае m изменяется относительно медленно или она постоянна (поток излучения, ускорение). Во втором случае измеряемая величина изменяется быстро (модулируемый поток излучения, ускорение, связанное с вибрациями). Некоторые датчики могут работать только в динамичном режиме (микрофон, пьезоэлектрический датчик). Чувствительность в статическом режиме определяется по наклону статической характеристики в рабочем диапазоне.

Если переходные процессы в материале датчика непостоянны, то чувствительность будет зависеть от рабочего диапазона. На линейном участке зависимости отношение $S/m = R_j$ называется статическим коэффициентом преобразования.

Динамическая чувствительность определяется, если m является периодической функцией времени. В этом случае S будет иметь

ту же периодичность, что и m . Зависимость чувствительности в динамичном режиме от частоты изменения измеряемой величины является *частотной характеристикой датчика*.

При $f \rightarrow 0$ чувствительность в динамичном режиме стремится к значению статической чувствительности.

Если измеряемая величина описывается выражением

$$m(t) = m_0 + m_1 \cos \omega t, \quad (2.2)$$

где m_0 — постоянная составляющая, на которую накладывается синусоидальная переменная с амплитудой m_1 и частотой $f = \omega/2\pi$, то выходной сигнал приобретает форму:

$$S(t) = S_0 + S_1 \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.3)$$

где S_1 — амплитуда переменной составляющей выходного сигнала, возникающая от изменения измеряемой величины, а φ — сдвиг фаз между изменениями S на входе и выходе.

Связь между S и m в общей форме представляет собой дифференциальное уравнение, которое в зависимости от конкретного случая может быть уравнением первого или второго порядка.

Зависимость $S = f(f)$ называется *амплитудно-частотной характеристикой (АЧХ) датчика* (рис. 2.1).

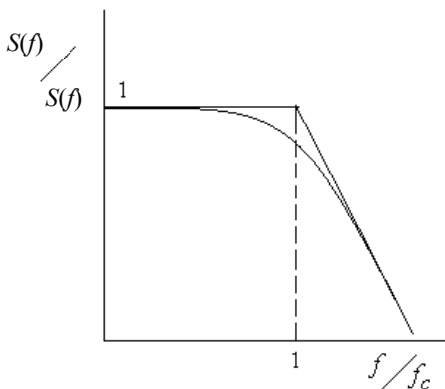


Рис. 2.1. Амплитудно-частотная характеристика датчика

Для систем первого порядка

$$S(f) = S(0) \frac{1}{\sqrt{1 + (f / f_c)^2}} \quad (2.4)$$

при $f \rightarrow 0$, $S_f = S_0$, то же при $f < f_c$. Если $f = f_c$, то $S(f_c) = S_0 / \sqrt{2}$.

$f_c = B$ называют полосой пропускания АЧХ-датчика. Это диапазон частот, в котором ордината частотной характеристики уменьшается относительно своего максимального значения не больше, чем в 2 раза, или на 3 дБ. Единица измерения 1 дБ равна 0,1 десятичного логарифма отношения мощностей сигнала звуковой или электромагнитной природы. 3 дБ — это, соответственно, $S_f/S_0 = 0,3$, т. к. ($\log 2 = 0,3$).

Таким образом, для систем первого порядка полоса пропускания B равна f_c , где f_c — некая граничная частота.

Системами второго порядка моделируются многие комбинированные датчики.

2.2. Линейность характеристик датчика

Измерительная система является линейной в каком-то диапазоне измеряемых величин, если ее чувствительность не зависит от величины измеряемого параметра. Величина электрического сигнала в такой системе должна быть пропорциональной значению измеряемого параметра (линейным должен быть не только датчик, но и усилители, преобразователи и т. д.). В этом случае сильно упрощается обработка результатов измерений. При нелинейности датчика стремятся сделать линейной непосредственно измерительную систему, вводя в нее устройства коррекции. Этот процесс называется *линеаризацией*.

При градуировании датчика экспериментальные точки аппроксимируют уравнением прямой $S = am + b$, что делается методом наименьших квадратов. Отклонение от линейности на практике всегда оговаривается и величина отклонения приводится.

2.3. Быстродействие датчика

Быстродействие — это параметр датчика, позволяющий оценить, как выходная величина следует во времени за изменениями измеряемого параметра. Возможные отставания связаны, как правило, с переходными процессами. Существует тенденция свести к минимуму влияние переходных процессов. Для этого изменяют материал датчика, принцип его работы, схему измерения и т. д.

Для количественного описания быстродействия используется время установления измеряемого параметра, т. е. интервал времени, прошедший после резкого ступенчатого изменения измеряемой величины, в течение которого сигнал на выходе датчика достиг уровня, отличающегося от установившегося значения на определенную фиксированную величину (в % или долях).

Чем меньше время установления, тем выше быстродействие. Время установления чувствительности должно соответствовать определенному значению измеряемой величины. На рис. 2.2 приведена схема определения быстродействия датчика.

При ступенчатом изменении измеряемого параметра различают:

- $\tau_{\text{зн}}$ — время задержки нарастания, т. е. время, необходимое для возрастания сигнала до 10 % полного изменения;
- $\tau_{\text{н}}$ — время нарастания сигнала от 10 % до 90 %;
- $\tau_{\text{зу}}$ — время задержки убывания до 90 %;
- $\tau_{\text{у}}$ — время убывания от 90 % до 10 %.

В системах первого порядка для экспоненциального переходного процесса τ , обратно пропорционально f_c .

$$\tau_{\text{уст.}} = 1/2\pi f_c, \quad (2.5)$$

т. е. уменьшение чувствительности и расширение полосы пропускания — два взаимосвязанных аспекта увеличения быстродействия датчика. $\tau_{\text{уст.}}$ зависит, в свою очередь, не только от датчика, но и от связанных с ним элементов окружающей среды. Так, $\tau_{\text{уст.}}$ для Pt — резистивного термометрического зонда в воде — 2,6 с (скорость движения среды 0,2 м/с), а на воздухе составляет 40 с (скорость движения среды 1 м/с).

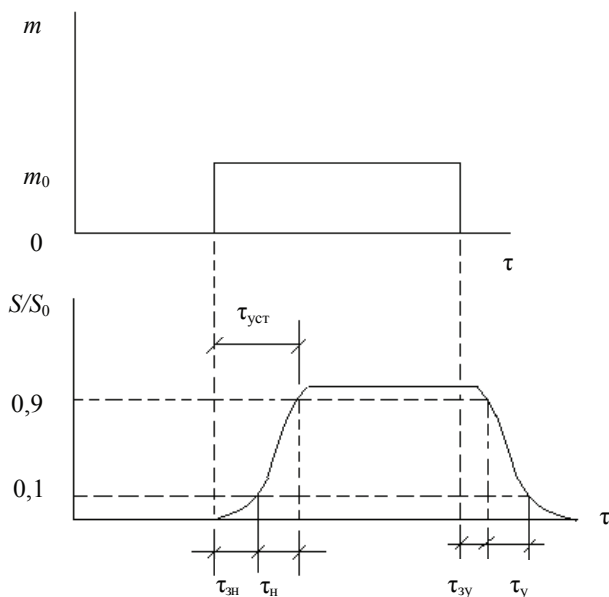


Рис. 2.2. Схема определения быстродействия датчика

Для фотоприемников τ устанавливается на уровне $1/\sqrt{2} = 0,707$ от $\tau_{уст}$. Оно составляет в зависимости от материала чувствительного элемента от 5 (PbSe) до 1000 мкс (CdS).

2.4. Погрешности измерений физических величин и их причины

2.4.1. Эталоны и единицы физических величин в системе СИ

Единственными измеряемыми величинами, значения которых достаточно точно известны, являются величины, воспроизводимые эталонами. Основными единицами международной системы единиц СИ являются метр, килограмм, секунда, ампер, кельвин, кандела, моль.

Длина. В 1960 г. на XI Генеральной конференции по мерам и весам было принято за длину 1 м значение, равное $1650763,73 \lambda$, где λ_0 — длина волны излучения изотопа инертного газа Kr^{96} в вакууме при переходе с 2_{p10} на 5_{d5} уровни. Эталон метра воспроизводится с погрешностью 10^{-9} .

Масса. За эталон массы 1 кг принят $\text{Pt} - \text{Ir}$ (90 % + 10 %) цилиндр (диаметром и высотой равными 39 мм), находящийся на хранении в национальном архиве Франции. Есть копии, которые поверяются на коромысловых весах с погрешностью 10^{-9} г.

Время. С 1964 г. за 1 секунду принимается $9192631770 t_0$, где t_0 — период излучения, соответствующий переходу между двумя уровнями основного состояния изотопа Cs^{133} . Соответствующая частота воспроизводится с точностью 10^{-10} .

Температура. В отличие от длины и массы, температура является интенсивной (активной) величиной. Она не обладает свойством аддитивности. XIII Генеральной конференцией по мерам и весам была предложена международная практическая температурная шкала МПТШ — 68, основанная на 12 воспроизводимых равновесных температурных состояниях ($t_{\text{кип.}} \text{H}_2, \text{Ne}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}; t_{\text{затвердев.}} \text{Zn}, \text{Ag}, \text{Au}$, тройная точка воды и т. д.). За 1 К принимается $1/273,16$ термодинамической температуры тройной точки воды.

В определенных специально выделенных интервалах значение температуры основывается на показаниях эталонных термометров. В интервале 13,81–903,89 К за эталонный принимается платиновый термометр сопротивления, показания которого описываются в форме полинома 4 степени. В интервале 903,89–1337,58 К — эталонной является платино-платино-родиевая ($\text{Pt} - \text{PtRh}$) термопара. Для температурного диапазона выше 1337,58 К эталонным является спектральный пирометр, работающий на законе Планка. Относительная погрешность измерения температуры эталонными средствами составляет $3 \cdot 10^{-3} - 273 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-2}$.

Сила тока. За силу тока 1 А принимается сила взаимодействия двух параллельно соединенных проводников в вакууме, находящихся на расстоянии 1 м на участке проводников длиной 1 м, равная $2 \cdot 10^{-7}$ Н.

Сила света. За силу света 1 кандела (Кд) принята сила света, испускаемого с площади $1/600000 \text{ м}^2$ ($1,67 \text{ мм}^2$) сечения АЧТ с температурой плавления платины (2042 К) в перпендикулярном направлении.

Количество вещества. За 1 моль принято количество вещества, содержащее столько же частиц, сколько содержится в изотопе углерода C^{12} массой $0,012 \text{ кг}$.

2.4.2. Параметры измерительной системы, влияющие на точность измерений

Точность работы датчиков следует оценивать в связи с условиями применения и влиянием самого датчика на измеряемую величину.

Для датчиков температуры желательно, чтобы их теплоемкость и тепловая проводимость с окружающей средой были меньше, чем соответствующие величины исследуемой среды.

Для датчиков давления точность тем больше, чем меньше их собственный (мертвый) объем и объем деформации под действием измеряемой величины.

Для ряда датчиков точность измерения и чувствительность являются противоречивыми требованиями. Так, для датчиков давления чувствительность бывает тем больше, чем больше их деформация, но это снижает их точность (деформация должна быть минимальной).

Влияние датчиков на измеряемую величину можно свести к нулю, если использовать бесконтактные методы измерения. При этом связью между датчиком и носителем измеряемого параметра является излучение (оптическое, акустическое, электромагнитное).

Отметим, что эта особенность является одним из основных преимуществ оптических датчиков, в частности, при измерении температуры (метод оптической пирометрии), линейной скорости (эффект Доплера), толщины среды (по поглощению излучения), величины деформации (на основе интерференции волнового излучения).

2.4.3. Погрешности измерений

Разность между измеренным и истинным значением величины называется *погрешностью измерения*. Она возникает из-за несовершенства измерительной цепи, метода измерения, принятых моделей процессов и несоответствия их фактическим проявлениям. Истинное значение параметров нам неизвестно. Различают систематические и случайные погрешности измерений.

Систематические погрешности, как правило, постоянны и, следовательно, вносят постоянное расхождение между истинным и измеренным значениями параметра. Наличие систематической погрешности можно установить при проведении двух серий измерений одной и той же величины, при использовании различных методик и аппаратуры. Различают:

- погрешности значения опорной величины: смещение нуля в приборе, опорной температуры термопары (грязный лед), $U_{\text{питан.}}$; эти погрешности могут быть легко устранены;
- погрешности, связанные с неточным определением характеристик датчика (в первую очередь, из-за неточной градуировочной кривой, что может быть следствием старения материала датчика, химического воздействия, механической усталости и т. д.); для датчиков необходимо периодически проводить переградуировку;
- погрешности, связанные со способом или условиями применения (термозонд при использовании в спокойной и движущейся жидкости, высокая теплоемкость материала зонда); это погрешности чистоты опыта;
- погрешности, возникающие из-за использования плохо обработанных данных измерений;
- не учитывается отклонение от линейности датчиков или электрической схемы формирования сигнала;
- не учитывается самонагрев чувствительного элемента датчика, в частности, термометра сопротивления измерительным током;
- не учитывается разность температур датчика и исследуемой среды из-за высокой теплопроводности корпуса датчика и проводов.

Случайные погрешности имеют случайные амплитуды и знак. Их возможные причины:

- собственные параметры измерительной аппаратуры;
- величина порога чувствительности (*порог чувствительности* — это максимальное изменение параметра, не вызывающее появления выходного сигнала датчика);
- погрешность считывания, характерна для стрелочных приборов, зависит от квалификации оператора, толщины стрелки, угла зрения.
- погрешность гистерезиса. Если какой-либо элемент измерительной системы имеет механический гистерезис пружины, магнитный гистерезис (ферромагнитный материал), то выходной сигнал зависит от предшествующего измерения. Эту погрешность определяют как $\frac{1}{2}$ максимальной разности выходных сигналов при измерении одной и той же величины.
- погрешность квантования аналого-цифрового преобразователя (совокупности аналоговых величин приписывается единственное значение в младшем разряде). Ее величина — половина интервала квантования.
- совокупность погрешности порога чувствительности ε_n и погрешности считывания E_c определяют *погрешность раз-
решения*, представляющую собой минимальное изменение параметра, измеряемое данной аппаратурой.

$$\varepsilon_p = \sqrt{\varepsilon_n^2 + \varepsilon_c^2} \quad (2.6)$$

Погрешности случайного характера, связанные с появлением в измерительной цепи паразитных сигналов:

- шумы, возникающие в результате теплового возбуждения носителей заряда приводят к флуктуациям напряжения на зажимах, накладываются на полезный сигнал;
- наводки от электронно-магнитных полей;
- флуктуации напряжения питающих устройств (изменяют величину амплитуды сигнала);
- временной дрейф напряжения на выходе усилителя.

Погрешности, вызванные влиянием среды (они могут быть систематическими):

- изменение температуры при измерении в течение нескольких дней или на сквозняке;
- изменение в течение суток магнитного поля Земли;
- изменение во времени солнечной активности.

Пути уменьшения случайных погрешностей:

- защита измерительного канала (термостатирование, контроль влажности, стабилизация $U_{\text{пит.}}$, заземление установок, применение фильтров и т. д.);
- рационализация измерительной процедуры (селекция сигнала и извлечение его из шумов, устранение паразитных сетевых наводок, использование методов дифференциальных измерений).

2.4.4. Определение наиболее вероятного значения измеренных величин в результате статистической обработки

При проведении n измерений среднее значение определяется как *среднеарифметическое*

$$\bar{m} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{n} \quad (2.7)$$

Величина *среднеквадратичного отклонения* σ определяется:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(m_1 - \bar{m})^2 + (m_2 - \bar{m})^2 + \dots + (m_n - \bar{m})^2}{n - 1}} \quad (2.8)$$

Если случайные погрешности взаимно независимы, то вероятность появления различных результатов удовлетворительно описывается нормальным законом распределения Гаусса. Плотность вероятности для измеряемой величины m в этом случае равна:

$$P(m) = 1 / \sigma \sqrt{2\pi} \exp \left\{ -\frac{(m - \bar{m})^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (2.9)$$

Виды соответствия измеряемой величины ее истинному значению в зависимости от соотношения видов ошибок приведены на рис. 2.3.

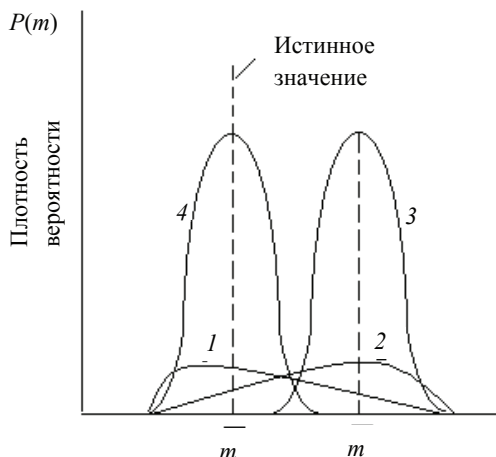


Рис. 2.3. Соответствие измеряемой величины ее истинному значению в зависимости от вида ошибок:

1 — систематические ошибки малы, а случайные значительны;
 2 — систематические и случайные ошибки значительны; 3 — значительны систематические ошибки и небольшие случайные; 4 — все виды ошибок малы

2.4.5. Влияние внешних факторов на показания датчика

На величину выходного электрического сигнала датчика может оказывать влияние ряд внешних физических факторов, приводя к появлению погрешности измерений:

- температура — изменяет электрические и механические характеристики датчика, а также геометрические размеры деталей датчика;
- давление, ускорение, вибрация — вызывают деформации и напряжения в элементах датчика, изменяя чувствительность;

- влажность — может изменять определенные электрические характеристики материала датчика (диэлектрическую проницаемость, проводимость), нарушать электрическую изоляцию;
- магнитное поле — может индуцировать в проводниках ЭДС, которая изменяет электрические характеристики и полезный сигнал;
- напряжение питания — может изменять амплитуду и частоту электрического сигнала.

В общем виде $S = f(m, g_1, g_2, \dots)$, т. е. сигнал является функцией нескольких влияющих физических величин.

Кроме указанных факторов, влияние могут оказывать пары агрессивных летучих веществ, солнечное излучение, пыль, осадки, плесень.

Какие же используются пути для снижения влияния посторонних факторов? В первую очередь, это использование соответствующей защиты (магнитные экраны, антивибрационные основания и т. д.).

Эффективным является также стабилизация влияющих факторов и градуировка датчика в этих условиях (термостатирование, стабилизация напряжения питания и т. д.).

Важным является использование измерительных схем, компенсирующих влияние паразитных величин (например, мост Уитстона с двумя одинаковыми датчиками, один из которых используется для компенсации влияния посторонних факторов).

2.4.6. Пределы применимости датчика

Если механические, тепловые, электрические воздействия на датчик превышают указанный предел, то изменения характеристик датчика могут отклоняться от известных. Таким образом, должны быть известны пределы его применимости. Различают несколько областей измеряемого параметра, по разному влияющих на его работу.

Область применения, в которой обеспечиваются номинальные параметры. Эта область соответствует нормальным условиям применения датчиков.

Область обратимого ухудшения параметров. Это та область, в которой значения измеряемой величины либо физических параметров, связанных с влияющими величинами, выходят за пределы области номинальных параметров, но метрологические характеристики при этом ухудшаются обратимо (т. е. при переходе к области номинальных параметров все метрологические характеристики восстанавливаются).

Область необратимого ухудшения параметров. Это та область, в которой датчик работоспособен, но при возврате в область номинальных параметров потребуется его новая градуировка.

Пределы измерений. Это разность предельных величин, ограниченных диапазоном измеряемых величин, в котором работа датчика удовлетворяет поставленным условиям. Диапазон измеряемой величины, как правило, соответствует области номинальных параметров.

При изменении требований к датчику этот диапазон может расширяться или сужаться.

2.4.7. Градуировка датчика

Это совокупность операций, позволяющих в графической или алгебраической форме выразить соотношение между значениями измеряемой величины и электрическими величинами на выходе с учетом всех дополнительных факторов (параметров окружающей среды, влияющих на физические величины).

Градуировка бывает простая и комплексная. Простая проводится, когда измеряемая величина определяется единственным физическим параметром, имея соответствующий электрический сигнал на выходе.

Бывает *прямая, или абсолютная, градуировка* с использованием эталонов или образцовых средств.

Косвенная, или сравнительная, градуировка использует образцовый датчик, градуировочная кривая которого известна, а стабильность высока. Градуировка проводится в графической или алгебраической форме:

- в графической форме — строится градуировочная кривая.

- в алгебраической форме — находится и используется характеристическое уравнение датчика.

Комплексная градуировка проводится в случае воздействия на датчик дополнительных параметров. При комплексной градуировке для построения точной калибровочной кривой датчик подвергается воздействию упорядоченной последовательности номинальных значений измеряемой величины. Порядок проведения градуировки следующий:

- устанавливают датчик на нуль;
- определяют величину сигнала при увеличении измеряемого параметра, а затем при его уменьшении.

Если существует зависимость сигнала от частоты, то:

- определяют частотную характеристику датчика при постоянной амплитуде;
- определяют зависимость сигнала от амплитуды при постоянном значении частоты.

Если реакция датчика зависит от температуры, то проводят серию градуировок при различных температурах в диапазоне параметров работы датчика. Это же делают и для других влияющих величин.

Приведем пример градуировки фототранзистора (датчики оптического излучения). Его сигнал (коллекторный ток) зависит от

- потока излучения Φ с длиной волны λ ;
- угла падения излучения α ;
- напряжения коллектор-эмиттер;
- сопротивления нагрузки;
- температуры.

Для каждого указанного параметра проводится своя градуировка. По полученным градуировочным кривым путем интерполяции определяют характеристику датчика для конкретных условий работы.

2.4.8. Воспроизводимость результатов

Это индивидуальное свойство датчиков, обеспечивающее уверенность в идентичности выходных сигналов всякий раз, когда датчик будет использоваться в одинаковых условиях. Воспроизво-

димось определяют, проводя две и более последовательных градуировки (выявляя случайные погрешности). Различные датчики с высокой воспроизводимостью могут быть взаимозаменяемыми. *Взаимозаменяемость* — такое качество серии датчиков, которое гарантирует идентичность результатов (с определенным допуском) при использовании в одинаковых условиях. Воспроизводимость есть результат точного соблюдения технологии производства, выбора и свойств материала, качества сборки, проведения качественного выходного контроля при изготовлении датчиков.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под чувствительностью датчика и от чего она зависит?
2. Дайте определение амплитудно-частотной характеристики датчика.
3. В каком случае чувствительность датчика будет зависеть от рабочего диапазона?
4. Как определяется полоса пропускания амплитудно-частотной характеристики датчика?
5. В каком случае измерительную систему можно назвать линейной в каком-то диапазоне измеряемых величин?
6. Что используют для количественного описания быстродействия датчика? Дайте определение времени установления измеряемого параметра. От чего может зависеть этот параметр? Приведите примеры.
7. Назовите эталоны и единицы физических величин в системе СИ.
8. В каких единицах измеряется сила света? Какой источник излучения лежит в ее основе?
9. Из-за чего возникают погрешности измерения в работе датчика и как их классифицируют?
10. От чего зависят систематические погрешности в работе датчика?

11. С чем связаны случайные погрешности в работе датчика?
12. Что понимают под порогом чувствительности датчика и погрешностью разрешения?
13. Назовите пути уменьшения случайных погрешностей датчика.
14. Сформулируйте понятия пределов измерения датчика, области обратимого и области необратимого ухудшения параметров.
15. Какие типы градуировок датчика вы знаете, с использованием каких средств они проводятся?

Глава 3. Методы получения тонких пленок

3.1. Технологии изготовления тонкопленочных датчиков

Технологии изготовления датчиков чаще всего определяются известными способами получения полупроводниковых и диэлектрических материалов. В их основе лежат известные химические или физические процессы кристаллизации, эпитексии, вакуумного напыления или химического осаждения. Можно выделить три основных вида технологических процессов производства сенсоров исходя из физического состояния материала:

- объемная технология (используется в основном для сенсоров на основе кремния);
- толстопленочная технология (толщина слоя сенсорного элемента от 3 до 200 мкм, используется, как правило, трафаретная печать);
- тонкопленочная технология получения чувствительного слоя сенсорного элемента до 3 мкм.

Их основные общетехнологические достоинства и недостатки в сравнительном плане приведены в табл. 3.1. Как видно из табл. 3.1, тонкопленочные технологии имеют ряд преимуществ. Особенно заметны эти преимущества при производстве оптических датчиков и химических сенсоров.

В настоящее время активно разрабатываются новые физико-химические методы и приемы получения функциональных тонких пленок для создания сенсорных элементов. Наиболее часто используемыми из них являются:

- термическое вакуумное испарение;
- катодное или ионно-плазменное распыление;

- химическое осаждение из газовой фазы;
- физическое осаждение из газовой фазы;
- эпитаксиальное осаждение;
- химическое осаждение из водных растворов.

Таблица 3.1

**Общетехнологические достоинства и недостатки используемых
при производстве сенсоров производственных технологий**

Свойство	Объемная технология	Толстопленочная технология	Тонкопленочная технология
Воспроизводимость	низкая — средняя	средняя — низкая	высокая
Стабильность	высокая	высокая	высокая
Температурный диапазон использования	до 450° (Si)	до 400 °С	–50°...+ 600 °С
Возможность миниатюризации	очень хорошая	средняя	хорошая
Возможность встраивания	микросхема на кристалле	на одной подложке (гибридная техника)	на одной подложке (гибридная техника)
Рентабельный объем шт/год	$> 10^5$	$10^2...10^4$	$10^3...10^5$
Затраты на 1 датчик при массовом производстве	низкие	низкие	очень низкие
Гибкость технологии	низкие	низкие	высокая

3.2. Термическое вакуумное испарение

При использовании этого метода тонкие пленки получают в результате нагрева, испарения и осаждения вещества на подложку в замкнутой камере при сниженном давлении газа в ней.

Основные элементы установки вакуумного напыления пленок приведены на рис. 3.1. Они включают в себя вакуумный колпак из нержавеющей стали; заслонку, трубопровод для водяного нагрева или охлаждения колпака, игольчатый натекаль для подачи атмосферного воздуха в камеру, нагреватель подложки, под-

ложкодержатель с подложкой, герметизирующую прокладку, испаритель с размещенным в нем веществом.

Процесс проведения операции вакуумного напыления включает в себя выполнение следующих действий. В верхнем положении колпака с подложкодержателя снимают обработанные подложки и устанавливают новые. Колпак опускают и включают систему вакуумных насосов (вначале для предварительного разрежения, затем высоковакуумный).

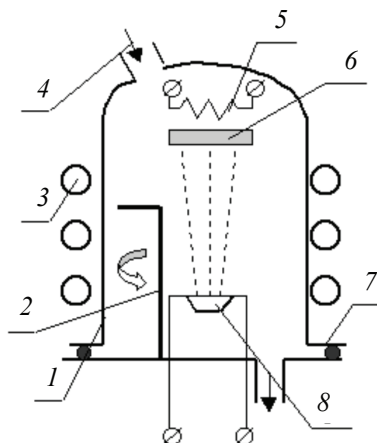


Рис. 3.1. Схема рабочей камеры термовакuumного напыления:

1 — вакуумный колпак; 2 — заслонка; 3 — трубопровод для водяного нагрева или охлаждения колпака; 4 — игольчатый нагреватель; 5 — нагреватель подложки; 6 — подложкодержатель; 7 — герметизирующая прокладка; 8 — испаритель

Для ускорения десорбции (удаления) воздуха с внутренних поверхностей и сокращения времени откачки воздуха в трубопровод подают горячую проточную воду. По достижении давления внутри камеры порядка 10^{-4} Па (контроль по манометру) включают нагреватели испарителя и подложек. По достижении рабочих температур (контроль с помощью термопар) заслонку отводят в сторону, и пары вещества достигают подложки, где происходит их конденсация и наращивание пленки. Система автоматического контро-

ля за ростом пленки фиксирует либо ее толщину (для диэлектрика пленочных конденсаторов), либо поверхностное электрическое сопротивление (для резисторов), либо время напыления (проводники и контакты, защитные покрытия). Выработываемый при этом сигнал об окончании напыления после усиления воздействует на соленоид заслонки, перекрывая ею поток пара. Далее отключают нагреватели испарителя и подложек, выключают систему откачки, а в трубопровод подают холодную проточную воду. После остывания подколпачных устройств через натекатель плавно впускают атмосферный воздух. Выравнивание давлений внутри и вне колпака дает возможность поднять его и начать следующий цикл обработки.

Эффективность конденсации повышается при повышении реакционной способности частиц пара. Элементарные соединения, такие как S, Se, Te, Bi, Sb, P, As — испаряются в форме многоатомных кластеров, другие — в атомарной форме. Не диссоциируют при испарении такие соединения, как MgF_2 , B_2O_3 , SiO, GeO, SnO.

Согласно кинетической теории Лангмюра-Дэшмана скорость свободного испарения атомов с чистой поверхности $[\text{ат}/\text{см}^2]$ в вакууме определяется уравнением:

$$N = 2,635 \cdot 10^{20} P_e / (MT)^{1/2}, \quad (3.1)$$

где P_e — равновесное давление пара, Па, M — молярная масса.

Скорость конденсации пара зависит от взаимного расположения испарителя и подложки, ее температуры, состояния поверхности. Остаточное давление в системе должно быть ниже 10^{-3} Па ($\sim 10^{-4}$ Па). Из-за сильного рассеяния распыляемых атомов в атмосфере остаточного рабочего газа тонкие маски, плотно лежащие на подложке, не дают четких контуров. Поэтому для формирования топологии элементов дополнительно используют фотолитографию.

Основными достоинствами метода являются:

- возможность получения пленок с широким диапазоном изменения функциональных свойств;
- относительная простота технологического процесса, обеспечивающая относительно хорошую воспроизводимость свойств покрытия;

- совместимость технологических процессов получения пленок резистивных, проводящих и диэлектрических материалов;
- высокая производительность при напылении тонкопленочных элементов.

К основным недостаткам термического вакуумного напыления следует отнести:

- трудности с напылением пленок из тугоплавких материалов (W, Mo, SiO₂, Al₂O₃ и др.), требующих относительно высоких температур на испарителе, при которых неизбежно «загрязнение» паров материалом испарителя;
- изменение состава пленки по сравнению с исходным веществом, помещенным в испаритель, при напылении сплавов, твердых растворов из-за различий в упругости паров и скорости испарения отдельных компонентов системы;
- инерционность процесса, требующую введения в рабочую камеру заслонки с электромагнитным приводом;
- неравномерность толщины пленки, вынуждающую применять устройства перемещения подложек и корректирующие диафрагмы;
- низкую адгезию осаждаемых пленок к подложке.

Первые три недостатка обусловлены необходимостью нагрева вещества до высоких температур, а следующий — высоким вакуумом в рабочей камере. Из-за указанных недостатков способ термическое вакуумное испарение применяется, в основном, для металлов, элементарных веществ (кремний, германий, селен), некоторых бинарных соединений (сульфиды, селениды, теллуриды свинца и кадмия).

3.3. Катодное (ионно-плазменное) напыление

Катодное (ионно-плазменное) напыление происходит с использованием тлеющего разряда и состоит в распылении материала электрода — мишени под действием бомбардируемых ее ионизированных атомов рабочего газа (аргон) с осаждением их на подложку.

На рис. 3.2 представлена схема рабочей камеры установки катодного распыления. Основными ее элементами являются: анод с размещенными на нем подложками, игольчатый натекаТЕЛЬ, обеспечивающий непрерывную подачу аргона, катод-мишень из материала, подлежащего распылению, вакуумный колпак, экран, охватывающий катод и предотвращающий паразитные разряды на стенки камеры, постоянный электромагнит, удерживающий электроны в пределах разрядного столба.

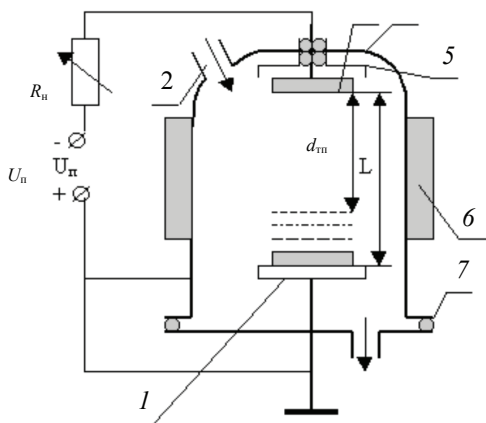


Рис. 3.2. Схема рабочей камеры установки катодного распыления:

- 1 — анод; 2 — игольчатый натекаТЕЛЬ; 3 — катод — мишень;
 4 — вакуумный колпак; 5 — экран; 6 — постоянный электромагнит;
 7 — герметизирующая прокладка

Из рис. 3.2 также видно, что питание осуществляется постоянным напряжением и что нижний электрод с подложками заземлен и находится под более высоким потенциалом, чем катод-мишень. Переменная нагрузка служит для регулирования тока разряда.

Принцип катодного распыления заключается в следующем. Системой вакуумных насосов первоначально производится откачка воздуха, а затем после подачи в подколпачное устройство рабоче-

го газа до давления 10^{-1} – 10^{-3} мм рт. ст. между анодом и катодом, удаленными друг от друга на несколько сантиметров, при напряжении более 10^3 В возбуждается тлеющий разряд. Образующиеся положительные ионы рабочего газа (около 1 %), как правило, аргона, ускоряются в темном пространстве и бомбардируют мишень, выбивая из нее атомы катодного материала. Освобожденные атомы с относительно высокой энергией осаждаются на поверхность подложки. При этом образуется равномерная по толщине тонкая пленка.

Дозированное добавление в систему таких газов, как кислород, азот, оксид углерода и сероводород, позволяет в широких пределах влиять на механические и электрофизические свойства осаждаемых пленок. Газы, подверженные ионизации в тлеющем разряде, являются химически наиболее активными. Распыление, связанное с протеканием химической реакции в системе, называется *реактивным*. Оно позволяет получать пленки карбидов, нитридов, оксидов, гидридов, сульфидов, фосфатов металлов достаточно простым способом.

При распылении диэлектриков необходимо учитывать, что попадающие на катод положительные ионы не могут нейтрализоваться электронами, поступающими от источника питания. При этом катод быстро заряжается положительно и отталкивает все последующие ионы. Так как электроны для ионизации новых молекул газа не эмиттируются, то тлеющий разряд гаснет. Одним из методов получения недостающих электронов является использование особого источника, например термоэмиссионного катода (триодная система распыления).

Работа на переменном напряжении также уменьшает неустойчивость тлеющего разряда. При этом положительный заряд, накапливающийся на катоде в течение одной полуволны, нейтрализуется электронами следующей полуволны.

Важнейшими параметрами для контроля свойств пленок при катодном распылении являются:

- давление рабочего газа;
- чистота рабочего газа;

- напряжение между электродами при распылении (1–5 кВ);
- плотность тока (0,1–20 мА/см²) в зависимости от давления и напряжения;
- температура подложки.

Свойства пленок при катодном распылении в большей степени зависят от геометрии деталей применяемого оборудования, чем при термовакuumном испарении. По сравнению с термическим вакуумным испарением, данный процесс позволяет получать пленки тугоплавких металлов, наносить диэлектрические пленки, соединения и сплавы, точно выдерживая их состав, обеспечивать равномерность и точное воспроизведение толщины пленок на подложках достаточно большой площади, а также обладает малой инерционностью, учитывая его высокую управляемость. Метод дает очень прочные пленки многокомпонентных соединений. Достоинством метода также является отсутствие в технологическом процессе высоких температур.

Недостатком метода катодного распыления является его относительная длительность: скорость роста пленки составляет от единиц до ~ 10 нм/с из-за значительного рассеивания распыляемых атомов материала в объеме рабочей камеры. Кроме того, пленки загрязняются рабочим газом, а в связи с использованием высокого напряжения к установке предъявляются повышенные требования по технике безопасности и квалификации обслуживающего персонала.

Наряду с обычным распылением в тлеющем разряде с реактивным распылением существует несколько разновидностей этого метода, имеющих свои особенности. К их числу относят:

- магнетронное ионное распыление;
- высокочастотное ионное распыление;
- ионно-лучевое распыление;
- ионное осаждение;
- ионное плакирование.

При магнетронном ионном распылении магнитное поле прикладывается перпендикулярно электрическому, что препятствует выходу электронов из катода, увеличивает ионизацию газа, а так-

же исключает бомбардировку анода ионами. Мощность, подводимая к катоду, используется на 60 %. Скорость осаждения при этом повышается до 40–50 нм/с. Магнетронное распыление используется для нанесения пленок SnO_2 , $(\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3)$, CdS , Cu_2S .

При высокочастотном ионном распылении рабочий газ (давление $\sim 0,1$ Па) ионизируют внешним электромагнитным полем. Метод используют при получении пленок диэлектриков, так как положительный заряд на их поверхности при быстрой смене полярности фактически нейтрализуется. Оптимальной считается частота около 13 МГц. Высокочастотное ионное распыление незаменимо для нанесения пленок многих полупроводниковых и диэлектрических материалов.

При ионно-лучевом распылении положительно заряженные ионы образуются в камере с тлеющим разрядом и через отверстия истекают во вторую камеру с $p = 10^{-2} - 10^{-3}$ Па. Ионы при этом ускоряют при их прохождении через отверстия. Используют как для ионного травления, так и для нанесения проводящих и непроводящих пленок (например, $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$).

Метод ионного осаждения совмещает термическое испарение вещества и осаждение его на подложку с одновременной бомбардировкой подложки положительными ионами рабочего газа (Ar^+). Это уплотняет пленки, улучшает их адгезию.

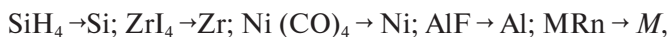
Ионное плакирование представляет собой дальнейшее развитие метода ионно-плазменного напыления. Часть паровой фазы материала, получаемая с помощью термического испарения, ионизируется и переходит в состояние плазмы за счет возбуждения между испарителем и подложкой (покрываемым изделием) тлеющего разряда. Заряженные частицы под действием электромагнитного поля ускоряются и с достаточно высокой энергией (обычно 0,5–1,2 кэВ) подлетают к подложке. В результате между частицами материала и подложкой создается более прочное соединение, а формирующееся покрытие обладает хорошей адгезией и высокой плотностью. Процесс ведут при остаточном давлении 0,1–1 Па, что обеспечивает сохранение скорости подлета к подложке ионизируемых частиц при возможном их переходе

в неионизируемое состояние. К достоинствам ионного плакирования относятся также сравнительно низкая температура нагрева подложки и простота реализации.

3.4. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)

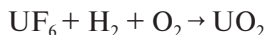
Химическое осаждение из газовой фазы (*chemical vapor deposition*) — это получение пленок твердых веществ с использованием химической реакции с участием газообразных соединений. По механизму реакций подразделяется на четыре вида: термическое разложение по реакции диспропорционирования; взаимодействие двух или более газообразных веществ; пиролиз и взаимодействие газообразных веществ с твердыми.

Диспропорционирование — это химическая реакция, в которой один и тот же элемент выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя, причем в результате реакции образуются соединения, которые содержат один и тот же элемент в разных степенях окисления. Скорость осаждения с использованием реакции диспропорционирования составляет 2–4 мкм/ч. Примерами с участием газообразных соединений могут быть процессы:



где M — металл, R — органический радикал.

Продуктами взаимодействия двух или более газообразных веществ могут быть металлический вольфрам, нитриды, оксиды:



При пиролизе происходит разложение органических соединений под действием высокой температуры, обычно газообразных углеводородов. Метод отличается многостадийностью и разветвленностью химических реакций с получением побочных продуктов.

Примером взаимодействия газообразных веществ с твердыми (контактное осаждение) может быть реакция: $\text{WF}_6 + \text{Si} \rightarrow \text{W}$.

Наиболее многочисленны при использовании реакции второго типа. Реакции поглощения газообразных оксидов или галогенидов твердыми веществами (типа $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$, $\text{NaF} + \text{HF} \rightarrow \text{NaHF}_2$) не относят к химическому осаждению из газовой фазы.

Процессы химического осаждения из газовой фазы проводят при обычном или пониженном давлении. Для активирования используют один из трех основных методов: термический, фотохимический (включая лазерный) и плазменный.

Как правило, химическое осаждение из газовой фазы проводят на неподвижной подложке. Однако известны конструкции аппаратов для химического осаждения из газовой фазы, в которых подложки перемещаются вдоль реакционной зоны, качаются или вращаются в ней, а также находятся во взвешенном состоянии. Это позволяет получать плоские, цилиндрические и сферические покрытия, ленты, конусы, нити, стержни и тела произвольной формы, а в сочетании с фотолитографией — сложные микроструктуры. Химическое осаждение из газовой фазы может протекать в объеме и использоваться для получения порошков-прекурсоров (подложками служат зародыши твердых продуктов).

С помощью химического осаждения из газовой фазы получают около 200 веществ, среди которых простые вещества и неорганические соединения, а также несколько органических соединений (например, разновидности полиэтилена), сплавы металлов, аморфные «сплавы» кремния с H, F, Cl и др.

Основные области применения химического осаждения из газовой фазы: нанесение функциональных слоев проводников, полупроводников и диэлектриков (W, Si, SiO_2 , Si_3N_4 и др.) наряду с функциональными пленками для датчиков, при производстве электронных приборов и схем; нанесение разнообразных защитных и декоративных покрытий на детали машин, на инструменты, нанесение защитных и отражающих оптических покрытий; изготовление деталей и изделий из тугоплавких веществ, напри-

мер, сопел из графита или вольфрама для ракетных двигателей; выращивание заготовок для кварцевых оптических волокон, в том числе с переменным по диаметру показателем преломления; производство объемных монокристаллов и «усов» для композиционных материалов, высокопористых ультрадисперсных порошков (компонентов нанокерамики). Химическое осаждение из газовой фазы может быть также одной из стадий химических транспортных реакций.

Процесс химического осаждения осуществляется в эпитаксиальных или диффузионных установках в результате химической реакции в газовой фазе при повышенной температуре.

На рис. 3.3 представлена упрощенная схема установки для газозофазного эпитаксиального наращивания пленки кремния. Способ химического осаждения из газовой фазы широко используется для получения пленок поликристаллического кремния и ряда диэлектриков.

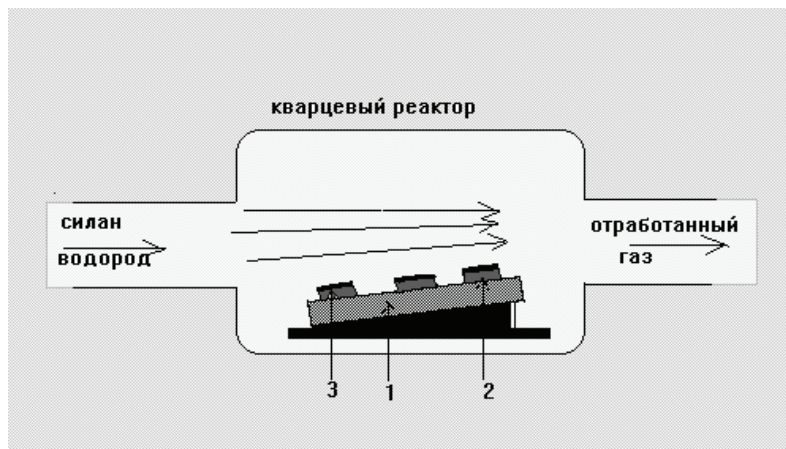


Рис. 3.3. Упрощенная схема реактора для газозофазного эпитаксиального наращивания пленки кремния из парогазовой смеси:

1 — держатель, 2 — кремниевая пластина, 3 — пленка

Скорость осаждения определяется температурой и концентрацией реагирующих газов в потоке нейтрального газа-носителя и составляет в среднем несколько сотых долей мкм/мин.

Достоинствами химического осаждения из газовой фазы являются простота, хорошая технологическая совместимость с другими процессами создания полупроводниковых материалов и сравнительно невысокая рабочая температура, благодаря чему практически отсутствует нежелательная разгонка примеси в объеме слоя.

Количество методов химического газофазного осаждения пленок велико и отличается по аппаратурному оформлению, условиям проведения и типу прекурсоров. Развитие метода происходит по следующим основным направлениям:

- *CVD* с прямой инъекцией жидкости — процесс, при котором прекурсор подается в жидкой фазе (в чистом виде или в растворителе), технология позволяет достигать высокой производительности формирования пленок;
- *CVD*, активированный микроволновой плазмой, — процесс, который использует плазму для увеличения скорости реакции;
- Атомно-слоевое *CVD* — позволяет формировать последовательные атомарные слои различных материалов;
- *CVD* сгорания — процесс сжигания прекурсоров для осаждения тонких пленок;
- металлоорганический *CVD*-процесс, использующий в качестве прекурсоров металлоорганические соединения;
- *CVD* низкого давления (*low pressure chemical vapor deposition, LPCVD*) — процесс при давлении ниже атмосферного. Пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведет к более равномерному осаждению пленки на подложку;
- вакуумный *CVD* (*ultra high vacuum chemical vapor deposition, UHV-CVD*) — процесс проходит при давлении, обычно ниже 10^{-6} Па.

Большинство современных *CVD*-установок либо *LPCVD*, либо *UHV-CVD*.

3.5. Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)

В методе физического парофазного осаждения *PVD* (*physical vapor deposition*) пленки формируются через газовую фазу, при этом прекурсоры не претерпевают химических превращений. Подложка может иметь комнатную температуру, быть нагретой или охлажденной. Испарение производится при пониженном давлении, чтобы предотвратить загрязнение осаждаемых пленок. Метод использует плазму, включающую кислород и аргон.

Существуют следующие методики организации *PVD*-процесса, отличающиеся в первую очередь способом перевода вещества в паровую фазу:

- методы термического испарения (*evaporative deposition*);
- испарение электронным лучом;
- испарение лазерным лучом: атомы и ионы испаряются лазером, работающим в импульсном режиме;
- испарение электрической дугой (*Arc-PVD*): атомы и ионы освобождаются из исходного состояния материала в результате воздействия сильного тока, текущего в электрической дуге между двумя электродами, и переходят в газовую фазу;
- исходный материал распыляется бомбардировкой ионным потоком и переходит в газовую фазу;
- напыление с поддержкой ионным лучом (*ion beam assisted deposition, IBAD*);

На рис. 3.4 приведена схема *PVD*-установки с испарением электронно-лучевой пушкой.

Преимуществом *PVD*-методов является возможность осаждения на термически нестабильные поверхности (например, пластмассы). Широкое распространение *PVD*-методов связано с возможностью получения равномерных поверхностных слоев толщиной от 1 нм и до 200 мкм с очень хорошей воспроизводимостью свойств с возможностью избирательного нанесения на выбранные участки. При этом размер покрываемой поверхности практически может быть очень большим, а материал подложки теоретически любым (метод обладает высокой гибкостью к температуре подложки).

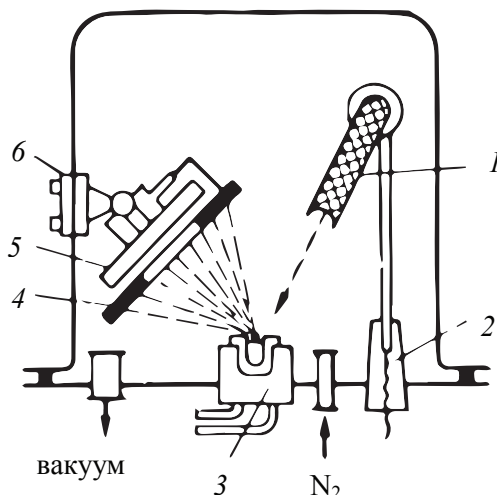


Рис. 3.4. Схема PVD-установки

с испарением электронно-лучевой пушкой:

- 1 — полый катод с электронно-лучевой пушкой; 2 — питание электронно-лучевой пушки; 3 — водоохлаждаемый тигель с источником материала; 4 — магнитная заслонка; 5 — подложка-мишень; 6 — нагревательное устройство подложки

К недостаткам этой группы методов можно отнести: сложность и большую стоимость технологического и контрольного оборудования, необходимость очень высокой квалификации обслуживающего персонала и сравнительно низкую производительность.

3.6. Эпитаксиальное осаждение

В переводе с греческого «эпи» означает поверх, а «таксис» — упорядоченный. Эпитаксиальные пленки можно вырастить на монокристаллах одинакового с пленкой химического состава (автоэпитаксия) или на монокристаллах другого состава, но с близкой по параметрам кристаллической решеткой (гетероэпитаксия).

В настоящее время наиболее распространенными способами получения являются молекулярно-лучевая эпитаксия (*MBE* — *Molecular Beam Epitaxy*) и методика осаждения пленок из металло-органических соединений (*MOVPE* — *Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*), известная также как *МОС*-гидридная технология. Различают также эпитаксиальное осаждение методом горячей стенки и графоэпитаксию.

3.6.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия *MBE* — это процесс испарения и конденсации вещества из молекулярных или атомных пучков в сверхвысоком вакууме ($P < 10^{-7}$ Па). Фактически метод представляет собой усовершенствование обычного способа напыления пленок испарением в вакууме и обеспечивает за счет используемых систем элементного контроля высокую управляемость. В силу особенностей процесса (сильно пересыщенное состояние паров или жидких реакционных смесей) получаемые в ряде случаев пленки являются термодинамически неравновесными образованиями и имеют, как правило, мелкозернистую структуру. При оптимизации процесса толщина слоя легко регулируется и может увеличиваться до 1 мкм.

При реализации метода на монокристаллическую подложку конденсируются направленные пучки атомов или молекул. Направленный пучок возникает при прохождении паров через узкое отверстие (диаметром $\sim 30\text{--}400$ мкм) в сверхвысоковакуумной системе. Пары получают с помощью точечного испарителя, где они находятся под высоким давлением. Это низкоскоростной и дорогой по используемому оборудованию метод. Однако за счет постоянного контроля структуры, состава пленок при ее росте (масс-спектрометр) метод отличается высокой управляемостью. Скорость нанесения не более 0,1 нм/с. Метод позволяет создавать качественные, разнообразные пленочные структуры наноразмерного диапазона, в том числе многослойные сверхрешетки, гетероструктуры, пленки с объемным рельефом (широко используется для получения соединений $A^{III}B^V$: AlGaAs, GaSbAs, InGaAs, GaInAsP).

На рис. 3.5 приведена принципиальная схема установки *МВЕ* для получения легированных тройных соединений. Интенсивности пучков всех компонентов могут независимо регулироваться путем изменения температуры эффузионных ячеек и управлением заслонками. Скорость осаждения вещества на подложку обычно составляет один монослой в секунду, что позволяет достигать высокой однородности состава и структуры пленочных материалов. Получение качественных структур заданного состава возможно при использовании высокочистых испаряемых компонентов и жесткого контроля параметров процесса.

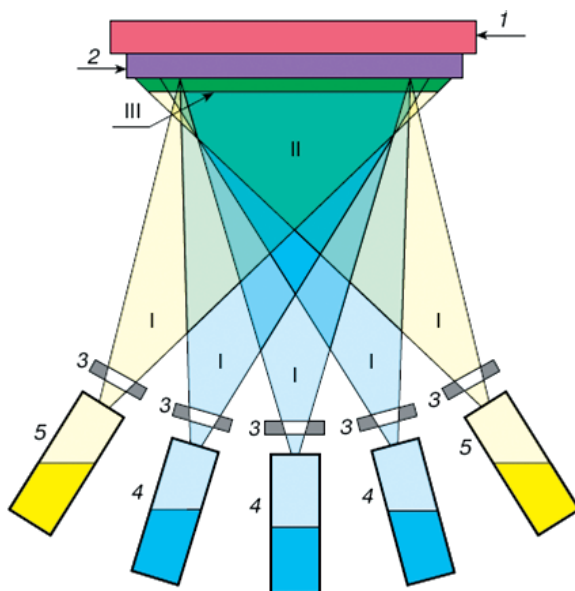


Рис. 3.5. Схема установки *МВЕ* для получения легированных тройных соединений:

I — блок нагрева; *2* — подложка; *3* — заслонка отдельной ячейки; *4* — эффузионные ячейки основных компонентов структуры; *5* — эффузионные ячейки легирующих примесей; *I* — зона генерации молекулярных пучков эффузионными ячейками; *II* — зона смешивания пучков элементов, испаряемых из разных эффузионных ячеек; *III* — зона формирования гетероструктуры

3.6.2. Осаждение пленок методами горячей стенки и графоэпитаксии

В *методе горячей стенки* пары от кольцевых испарителей переносятся в объем, ограниченный нагретой цилиндрической оболочкой с температурой больше температуры подложки. Это их гомогенизирует и позволяет повысить качество пленок при конденсации. Метод, в частности, используется для синтеза соединений $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$.

Графоэпитаксия применяется для осаждения пленок на аморфные подложки (SiO_2), на которые через каждые 3–4 мкм предварительно наносятся штрихи. Зарождение и рост зерен пленки происходит при этом вдоль штрихов.

3.7. Методы химического осаждения из растворов

Среди методов химического осаждения из растворов следует выделить спрей-пиролиз, электрохимическое и гидрохимическое осаждение.

3.7.1. Метод спрей-пиролиза

Пulверизация раствора с последующим пиролизом была впервые применена в 1910 г. для получения прозрачных оксидных пленок. Затем метод использовали для осаждения пленок сульфидов и селенидов металлов. Метод связан с распылением на нагретую подложку раствора (чаще всего водного), содержащего растворимые соли компонентов осаждаемого соединения. Капли распыленного раствора, достигнув поверхности горячей подложки, подвергаются пиролитическому разложению, а продукт реакции образует отдельные кристаллиты или пленку. На подложке происходит термостимулированная реакция между кластерами химически активных веществ, находящихся в паровой и жидкой фазе. Летучие побочные продукты реакции и избыток растворителя выделяются в виде пара. Распыление реакционного водного раствора

осуществляется с помощью пульверизаторов различной конструкции (рис. 3.6) при использовании газа-носителя, который может участвовать в процессе либо не участвовать.

Для синтеза требуемой структуры пленки и ее толщины регулируется температура подложки, давление и объем газа. Подложка имеет механическое устройство для перемещения в зоне распыления с целью нанесения слоя одинаковой толщины.

Процесс осаждения пленки включает:

- расплющивание капли на подложке;
- термостимулированную химическую реакцию на подложке;
- испарение растворителя;
- поступление новых порций раствора, достраивающих пленку.

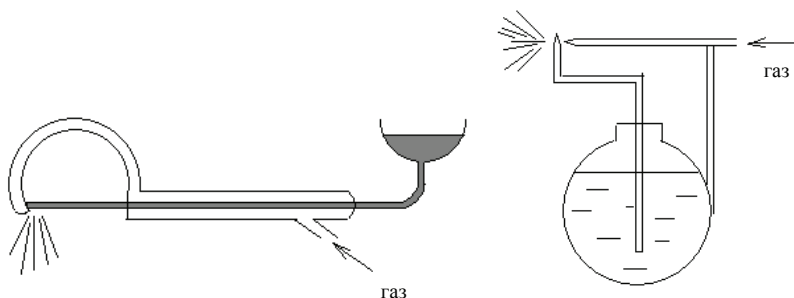


Рис. 3.6. Конструкции применяемых пульверизаторов

Метод используют для получения сульфидов, селенидов, оксидов металлов. Для получения пленок сульфидов применяют разбавленный (0,001–0,1 М) водный раствор соли кадмия и сераорганического соединения (CdCl_2 + тиомочевина + легирующая примесь). На подложке происходит реакция:



На рис. 3.7, где приведена зависимость скорости роста пленки CdS от скорости распыления реакционного раствора, показано определяющее влияние на этот процесс температуры подложки.

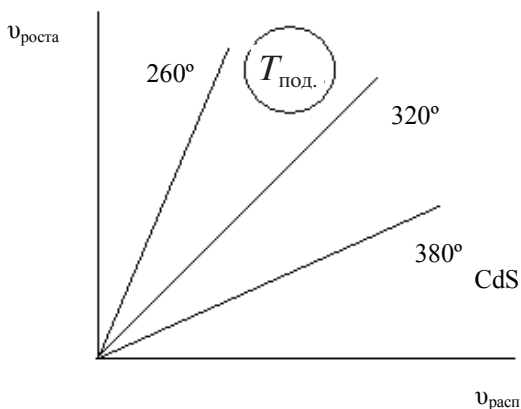


Рис. 3.7. Влияние температуры подложки на скорость роста пленки CdS в процессе ее синтеза спрей-пиролизом из раствора CdCl_2 + тиомочевина

При получении пленок селенидов вместо тиомочевины часто применяют селеномочевину.

При получении пленок оксидов металлов на нагретую подложку распыляют водные растворы солей соответствующих металлов. Так, функциональные слои оксида олова получают по реакции:



Достоинства метода:

- высокая производительность метода (скорость роста 50–100 нм/мин);
- легкость легирования пленок;
- формируются сплошные пленки, которые даже при очень малой толщине (100 нм) не содержат микроскопических отверстий;
- у получаемых пленок можно варьировать микроструктуру в зависимости от конструкции распылительной головки, характера и скорости истечения газа-носителя, скорости, размера и формы капель, природы материала подложки и ее температуры.

Недостатки:

- ограниченный круг материалов (нельзя осаждать металлы);
- продукты реакции должны удаляться, иначе загрязняют пленку;
- неравномерность пленок по толщине на подложке;
- эмпирический подбор температуры подложки;
- отличие состава пленок от состава распыляемого раствора из-за различий в давлениях паров компонентов.

3.7.2. Электрохимические методы получения пленок

При использовании электрохимических методов получение функциональных пленок может происходить при протекании как катодных, так и анодных процессов.

При протекании катодных процессов происходит электрохимическое осаждение металлов, сплавов, совместное электроосаждение металлического покрытия, а при протекании анодных процессов осуществляется селективное растворение материала анода.

Морфология поверхности электроосажденных слоев и их структура определяются плотностью тока, температурой, интенсивностью перемешивания раствора, концентрацией компонентов, присутствием в растворе ПАВ или др. примесей. Повышение температуры, интенсивности перемешивания или снижение плотности тока способствуют росту более крупных кристаллов. В металлическое покрытие могут быть включены частицы размером от 4 нм до нескольких мкм, такие как Al_2O_3 , наноалмазы, SiC , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Si_3N_4 , полистирольный латекс и др. В результате образуются тонкопленочные композиционные соединения.

Анодные процессы направлены на селективное растворение материала анода. При этом часто происходит образование пористой структуры. Структура пор зависит от параметров процесса и состава раствора. Так, на анодном покрытии из оксида алюминия в присутствии фосфорной кислоты образуются поры диаметром ~ 150 нм, в присутствии щавелевой кислоты ~ 30 нм, серной кислоты — 5–8 нм.

Электрохимическое (анодное) окисление — это процесс получения оксидных пленок на поверхности металлов и полупроводников при анодной поляризации в растворах и расплавах электролитов, в плазме газового разряда, а также при контакте с твердыми электролитами. В основе лежит процесс взаимодействия химически активных металлов с ионами кислорода, выделяющимися у анода. Скорость роста оксидной пленки зависит от природы электролита и температуры в условиях приложенного электрического поля, напряженностью до 10^7 В/см. Металл для анодирования наносится предварительно вакуумным методом. Метод наиболее детально разработан для оксидов Al, Ta, Nb, Ti, Zr, Hf, W, Bi, Sb. На этих металлах можно получить плотные, однородные оксидные пленки толщиной до 5000 Å, обладающие высоким омическим сопротивлением.

3.7.3. Метод гидрохимического осаждения

Метод гидрохимического осаждения заключается в осаждении (соосаждении) пленок из раствора в виде нерастворимых солей или гидроксидов. Наиболее часто химическим осаждением получают гидроксиды, халькогениды, оксалаты.

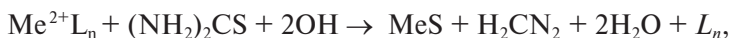
Для осаждения гидроксидов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителя — растворы аммиака или щелочи. Для осаждения оксалатов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителей — смеси щавелевая кислота — аммиак, щавелевая кислота — триэтиламин, либо избыток насыщенного раствора оксалата аммония при фиксированной кислотности раствора, либо водный раствор диметилноксалата.

Гидрохимическое осаждение халькогенидов металлов *CDB* (*chemical deposition bath*) впервые продемонстрировал *Reynolds* в 1884 г. путем синтеза пленок PbS. Синтез обычно проводят с использованием серо-, селеноводорода, тио-, селеноамидов и их производных, что позволяет получать тонкие слои полупроводниковых материалов и твердых растворов замещения на их основе. Особое значение метод имеет для нужд оптоэлектроники,

так как позволяет получать чрезвычайно востребованные фото-чувствительные пленки сульфидов и селенидов свинца, кадмия, цинка, олова, а также твердых растворов на их основе. Метод отличается высокой экономичностью и конкурентоспособностью. В качестве важного достоинства следует отметить его чрезвычайную доступность (не требуется сложного и дорогостоящего технологического оборудования, вакуума). Процесс проводится при температурах до 100°C при возможности легирования покрытия в процессе осаждения, а также формирования наноразмерных образований (до 2–7 нм) в их составе.

В основе существующих представлений о механизме взаимодействия тио-, селеномочевинны с солями металлов лежит либо реакция Me^{z+} с S^{2-} (Se^{2-})-ионами, образующимися в растворе при щелочном гидролизе халькогенизаторов, либо процесс образования в системе тио- и селеномочевинных комплексов металла с их последующим разложением.

Условиями гидрохимического осаждения функциональных пленок сульфидов и селенидов металлов является состав реакционной смеси, содержащий в обязательном порядке соль металла, халькогенизатор, комплексообразующие агенты L_n , сенсibiliзирующие добавки. Реакция получения пленки сульфида металла при осаждении тиомочевинной может быть записана в виде:



$$\text{где } L = \begin{cases} \text{Pb} - \text{TpB}; \text{OH}^-; \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}; \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6^{2-} \\ \text{Cd} - \text{CN}; \text{NH}_3; \text{TpB}; \text{ДЭА}; \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}; \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6^{2-} \\ \text{Ag} - \text{CN}^-; \text{NH}_3; \text{Cl}^-; \text{TM}; \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \\ \text{Zn} - \text{CN}^-; \text{NH}_3; \text{TpB}; \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}; \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6^{2-} \end{cases}$$

Значительный вклад в разработку метода был внесен научной школой кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета, возглавляемой профессорами С. Г. Мокрушиным, Г. А. Китаевым и их учениками. На кафедре разработан алгоритм целенаправленного синтеза пленок халькогенидов металлов, включающий:

- анализ ионных равновесий образования твердой фазы халькогенидов металлов и их гидроксидов;
- определение области совместного осаждения халькогенидов металлов в случае формирования твердых растворов замещения;
- выбор базовой рецептуры реакционной смеси;
- проведение кинетических исследований с составлением формально-кинетических уравнений процесса;
- составление и оптимизация рабочей рецептуры реакционной смеси и отработка процесса осаждения;
- исследование структуры, состава, функциональных свойств полученных пленок.

На рис. 3.8 приведены микроизображения пленки селенида свинца, выполненные с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ).

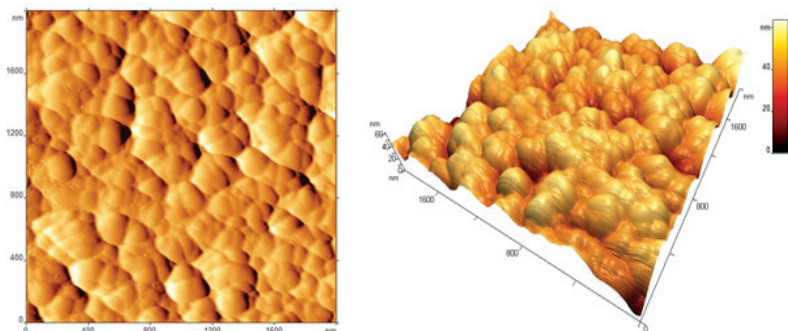


Рис. 3.8. АСМ-изображения поверхности пленки PbSe.
Скан 2×2 мкм

Важным преимуществом метода гидрохимического осаждения является возможность синтеза пленок сильно пересыщенных твердых растворов замещения халькогенидов металлов, содержание замещающего компонента в которых на 3–5 порядков может превышать значения при термодинамически равновесных условиях. Так, на кафедре физической и коллоидной химии были по-

лучены тонкие пленки сильно пересыщенных твердых растворов замещения в системах: $\text{PbS} - \text{CdS}$, $\text{PbS} - \text{ZnS}$, $\text{PbS} - \text{HgS}$, $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$, $\text{PbS} - \text{CuS}$, $\text{PbS} - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{PbSe} - \text{CdSe}$, $\text{PbSe} - \text{SnSe}$, которые, исходя из своих свойств полупроводниковых и электрофизических свойств, являются важными функциональными материалами.

3.8. Материалы подложек

Подложка является основанием, на котором располагаются пленочные элементы. От ее свойств во многом зависят качество и свойства датчика. Подложки, используемые при изготовлении тонкопленочных датчиков, должны удовлетворять следующим требованиям:

- иметь значительную механическую прочность при небольших толщинах, обеспечивающих целостность подложки с нанесенными элементами как в процессе изготовления датчика (термокомпрессия, пайка, корпусирование и т. д.), так и при его эксплуатации в условиях термоциклирования, термоударов и механических воздействий;
- обладать высоким удельным электрическим сопротивлением и малыми потерями на высоких частотах ($\text{tg}\delta$) и при высокой температуре; быть химически инертными к осаждаемым веществам;
- не иметь газовыделений в вакууме; сохранять физическую и химическую стойкость при нагревании до 400–500 °С;
- иметь температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), близкий к ТКЛР осаждаемых пленок;
- способствовать обеспечению высокой адгезии осаждаемых пленок;
- иметь гладкую плоскопараллельную поверхность с высоким классом чистоты;
- обладать высокой электрической прочностью для обеспечения качественной электрической изоляции как на постоянном токе, так и в широком диапазоне частот;

- обладать способностью к хорошей механической обработке (полировке, резке);
- иметь относительно низкую стоимость.

Основные электрофизические и механические свойства материалов, используемых для изготовления подложек тонкопленочных датчиков, приведены в табл. 3.2.

Наиболее широкое применение при создании тонкопленочных датчиков находят подложки из ситалла СТ 50–1 (СТ-150–1), стекла, «Поликора», кварца и лейкосапфира. Промышленностью выпускаются подложки различных типоразмеров. Однако в качестве базовых преимущественно используются подложки размером 100×100 и 50×50 мм из стекла и 48×60 мм из ситаллов и керамики. Другие типоразмеры подложек получаются делением сторон базовой подложки на части. Например, для подложек из ситалла в качестве делителя чаще всего используют цифры 2 и 3 или кратные им. По толщине наибольшее распространение получили подложки 0,25–0,30 мм. В технически обоснованных случаях применяют и более толстые подложки — до 0,6 мм.

Таблица 3.2

Электрофизические и механические свойства материала подложек, используемых для изготовления тонкопленочных датчиков

Материал подложки	Удельное сопротивление, Ом · см	Диэлектрическая постоянная	Теплопроводность, кал/(см·с·°С)	Коэффициент линейного расширения, $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Боросиликатное стекло	10^7	4,6	0,0027	3,3
Алюмооксидная керамика типа «Поликор»	10^{14}	10,8	0,075–0,08	7,5–7,8
Алюмооксидная керамика	10^{14}	9,1	0,03–0,06	6,4
Кварцевое стекло	10^{16}	4	0,0036	0,56–0,6
Ситаллы	$10^{13}–10^{14}$	6,5	0,005–0,009	5
Лейкосапфир	10^{11}	8,6	0,0055	5

Структура материала подложки и состояние ее поверхности оказывают существенное влияние на структуру выращиваемых тонких пленок и характеристики пленочных элементов. Большая шероховатость поверхности подложки снижает надежность тонкопленочных элементов, так как микронеровности повышают неоднородность и уменьшают толщину пленки. При толщине пленок около 100 нм допускается высота микронеровностей примерно 25 нм. Следовательно, обработка поверхности подложки для тонкопленочных микросхем должна соответствовать 14 классу чистоты.

3.9. Функциональные материалы тонкопленочных датчиков

Самым распространенным функциональным материалом для изготовления тонкопленочных датчиков в настоящее время является полупроводниковый кремний Si. На его основе производятся до 70 % всех сенсорных устройств. Его, в частности, используют при изготовлении:

- датчиков температуры;
- фотодиодов, в том числе для ближнего ИК- и УФ-диапазонов;
- солнечных батарей;
- детекторов ядерного излучения;
- датчиков перемещения Холла;
- тензодатчиков.

Карбид кремния SiC является высокоэффективным электролюминесцентным материалом в видимой области спектра, на его основе изготавливают светодиоды с варьируемыми спектральными характеристиками.

Исторически одним из первых материалов оптоэлектроники был германий Ge, но из-за проблем с сырьевой базой он постепенно утрачивает свои позиции. В настоящее время германий используется чаще всего для изготовления:

- фотодетекторов для видимого и ближнего ИК-диапазона;
- датчиков Холла;
- детекторов ядерного излучения.

Некоторые металлы и их сплавы нашли применение для изготовления:

- резистивных датчиков (манганин Ta_2N);
- датчиков влажности (пленка Au)

Высока роль в сенсорной технике полупроводниковых халькогенидов металлов. К ним относят, в первую очередь, соединения $A^{II}-B^{IV}$ и $A^{IV}-B^{VI}$. В частности, сульфид кадмия CdS по своим фотоэлектрическим свойствам является одним из лучших материалов для фотодетекторов видимой области оптического спектра. Пленки сульфида свинца PbS широко используются для изготовления фотоприемников ближнего ИК-диапазона, слои селенида $PbSe$ и теллурида свинца $PbTe$ — фотоприемников среднего ИК-диапазона. Для изготовления высокочувствительных детекторов дальнего диапазона ИК-спектра используют тонкие пленки твердых растворов замещения $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $Sn_xPb_{1-x}Te$.

Одним из самых высокоэффективных люминесцентных материалов является до настоящего времени допированный сульфид цинка ZnS .

В последние годы в сенсорике широкое применение находят соединения $A^{III}-B^V$ ($GaAs$, $InSb$, InP , $InAs$), заменяя во многих случаях полупроводниковый кремний. На их основе изготавливают фотоприемники, солнечные преобразователи, люминофоры, тензодатчики. Твердые растворы на основе соединений этой группы $Ga_xIn_{1-x}As$, InP_yAs_{1-y} используют для разработки гетероструктур и сверхрешеток.

Оксиды металлов (ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2) и их композиции являются основными материалами для изготовления химических сенсоров, а оксиды Fe_2O_3 , UO_3 — для датчиков влажности.

Обладающий пироэлектрическими свойствами силицид платины $PtSi$ нашел широкое применение для изготовления неселективных приемников оптического излучения.

На основе сверхпроводящих соединений: Nb_3Ge , Nb_3Ga , Nb_3Sn и других разрабатывают высокочувствительные датчики оптического излучения, в т. ч. ИК-диапазона.

В последние годы для нужд сенсорной техники ведутся активные разработки наноструктурных материалов, обладающих за счет возникновения размерных эффектов уникальными электрофизическими и фотоэлектрическими характеристиками, а также оригинальных материалов органической природы для изготовления биосенсоров.

3.10. Формирование топологии тонкопленочных элементов

Для формирования конфигураций проводящего, резистивного и фоточувствительных слоев датчиков используют различные методы:

- масочный — соответствующие материалы напыляют на подложку через съемные маски;
- фотолитографический — пленку наносят на всю поверхность подложки, после чего вытравливают с определенных участков;
- электронно-лучевой — некоторые участки пленки удаляют по заданной программе с подложки путем испарения под воздействием электронного луча;
- лазерный — аналогичен электронно-лучевому, только вместо электронного применяют луч лазера.

Наибольшее распространение получили два первых способа, а также их сочетания.

Масочный метод. Самым простым методом получения заданной конфигурации пленочных элементов является масочный, при котором нанесение каждого слоя тонкопленочной структуры осуществляется через специальный трафарет.

Пленка из напыляемого материала осаждается на подложке в местах, соответствующих рисунку окон в маске. В качестве материала съемной маски используют пленку бериллиевой бронзы толщиной 0,1–0,2 мм, покрытую слоем никеля толщиной около 10 мкм.

Нанесение пленок через съемные маски осуществляют термическим испарением в вакууме либо ионно-плазменным распылением. В результате коробления маски в процессе напыления пленки между маской и подложкой образуется зазор, приводящий к подпылу. Кроме того, размеры окон в маске при многократном напылении уменьшаются. Все это обуславливает меньшую точность данного метода по сравнению с фотолитографическим.

Несмотря на недостатки, масочный метод является самым простым и высокопроизводительным.

Метод фотолитографии. Этот метод позволяет получить конфигурацию элементов любой сложности и имеет более высокую точность по сравнению с масочным, однако он технологически более сложен. Существует несколько разновидностей фотолитографии.

Метод прямой фотолитографии предусматривает нанесение сплошной пленки материала тонкопленочного элемента, формирование на ее поверхности фоторезистивной контактной маски, вытравливание через окна в фоторезисте «лишних» участков пленки. Контактная маска из фоторезиста или другого материала, более стойкого к последующим технологическим воздействиям, воспроизводит рисунок фотошаблона из пленки. Экспонированный фоторезист удаляется (растворяется), после чего пленка травливается с участков, не защищенных фоторезистом. Далее на подложке в вакууме наносится пленка золота или никеля. После фотолитографии и их травления проводящая пленка остается в областях контактных площадок и проводников. При этом сформированные на предыдущем этапе элементы не повреждаются. Далее чувствительные элементы защищаются путем нанесения специальных покрытий.

Метод обратной (взрывной) фотолитографии отличается от предыдущего тем, что сначала на подложке формируется контактная маска, затем наносится материал пленочного элемента, после чего производится удаление контактной маски.

При фотолитографическом методе используют два технологических маршрута. Первый вариант — напыление материала полу-

проводниковой и проводящей природы; фотолитография проводящего слоя; фотолитография полупроводникового слоя; нанесение защитного слоя.

Второй вариант — после проведения первых двух операций, тех же, что и в предыдущем варианте, сначала осуществляют фотолитографию и травление одновременно проводящего и полупроводникового слоев. Затем вторую фотолитографию для стравливания проводящего слоя в местах формирования полупроводниковых элементов, после чего следует нанесение защитного слоя и фотолитография для вскрытия окон в нем над контактными площадками.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие физико-химические методы и приемы получения функциональных тонких пленок для создания сенсорных элементов используются наиболее часто?
2. Какие общетехнологические достоинства имеются у тонкопленочных технологий при производстве сенсорных материалов?
3. Назовите основные недостатки термического вакуумного напыления пленок.
4. Какое распыление называется реактивным? Для получения пленок каких материалов оно применяется?
5. Сформулируйте основные достоинства метода катодного распыления.
6. Назовите области применения химического осаждения пленок из газовой фазы.
7. Перечислите методики организации *PVD*-процесса, отличающиеся в первую очередь способом перевода вещества в парогазовую фазу.
8. Охарактеризуйте способ получения пленок молекулярно-лучевой эпитаксией (*MBE*).
9. Как получают функциональные слои оксида олова методом спрей-пиролиза?

10. Назовите основные преимущества получения пленок методом гидрохимического осаждения.
11. Каким требованиям должны удовлетворять подложки, используемые при изготовлении тонкопленочных датчиков?
12. Перечислите наиболее распространенные функциональные материалы для изготовления в настоящее время тонкопленочных датчиков.
13. Для чего в технологии тонкопленочных датчиков используются фотолитографические методы?

Глава 4. Датчики видимого и ИК-излучения. Общая характеристика

Одними из наиболее востребованных и широко используемых являются оптические датчики (фотоприемники, регистрирующие видимое и ИК-излучение). Важными их преимуществами считаются бесконтактный и дистанционный принципы работы. Особенно информативны по своему отклику приемники ИК-излучения. На их основе создается большое количество используемых в настоящее время сенсорных устройств, в том числе:

- приборы температурного контроля;
- аппаратура изображения в видимой и ИК-областях спектра для различных областей техники и медицины;
- приборы контроля состояния поверхности, толщины покрытия;
- авиационная и космическая аппаратура слежения, обнаружения, управления;
- приборы положения деформации, вибрации и угла поворота;
- преобразователи солнечного излучения (экологически чистые источники энергии);
- газоанализаторы различных газов и паров;
- датчики пожаров;
- приборы безопасности, прогнозирования и ликвидации ЧС.

Оптические датчики позволяют преобразовывать в электрический сигнал информацию, доставляемую видимым светом или излучением соседних длин волн — инфракрасного (ИК) и ультрафиолетового (УФ) диапазонов.

4.1. Характеристика оптического излучения

Свет по современным представлениям одновременно имеет волновую и корпускулярную природу. В волновом аспекте он представляет собой электромагнитные колебания, возникающие при электронных переходах в атомах источника с одного энергетического уровня на другой. В вакууме свет имеет скорость $\approx 3 \cdot 10^8$ м/с, в веществе его скорость определяется показателем преломления среды n : $v = c/n$. Частота ν и длина световой волны λ связаны соотношением $\lambda = v/\nu$.

В корпускулярном аспекте свет рассматривается, когда речь идет о взаимодействии его с веществом. Свет, как и всякое другое электромагнитное излучение, представляется состоящим из частиц — фотонов, каждый из которых несет элементарную энергию, зависящую только от ν :

$$E = h\nu, \quad (4.1)$$

где h — постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Поглощение одного фотона вызывает освобождение одного электрона. Максимальная длина волны, способная вызвать освобождение электрона в веществе, называется пороговой длиной волны

$$\lambda_s = hc/W_e = 1,237/W_e, \quad (4.2)$$

где W_e — энергия связи электрона.

Освобождение носителей под действием светового излучения называется фотоэлектрическим эффектом: на этом эффекте, приводящем к изменению электрических свойств материала, основано действие ряда оптических датчиков.

Тип освобожденных носителей заряда зависит от природы освещаемого материала:

- электронно-дырочные пары в изоляторах и чистых полупроводниках;
- электроны \bar{e} — в примесных полупроводниках с донорными уровнями;
- дырки в примесных полупроводниках с акцепторными уровнями.

Не каждый фотон способен генерировать носители. Среднее число носителей $n_{\text{носит}}$, освобожденных одним поглощенным фотоном, называют квантовым выходом.

Фотоэлектрический эффект может быть как внешним, когда электроны выбиваются из материала вещества, так и внутренним (фотопроводимость, фотогальванический эффект, фотоэлектромеханический эффект).

4.2. Энергетические и светотехнические величины

Количественно интенсивность света характеризуют с помощью фотометрических величин нескольких видов. К основным из них относятся энергетические и световые величины. Энергетическими величинами являются характеристики излучения, относящиеся ко всему оптическому диапазону. Глаз долгое время был единственным приемником оптического излучения. Поэтому исторически сложилось так, что для качественной и количественной оценки видимой части излучения применяются еще **световые** (фотометрические) величины, пропорциональные соответствующим энергетическим. Энергетические величины характеризуют свет безотносительно к свойствам человеческого зрения. Они выражаются в единицах энергии или мощности, а также производных от них. К ним, в частности, относятся *энергия излучения, поток излучения, сила излучения, энергетическая яркость, энергетическая светимость и облученность*.

Каждой энергетической величине соответствует аналог — световая фотометрическая величина. Световые величины отличаются от энергетических тем, что оценивают свет по его способности вызывать у человека зрительные ощущения. Световыми аналогами перечисленных выше энергетических величин являются *световая энергия, световой поток, сила света, яркость, светимость и освещенность*. Учет световыми величинами зависимости зрительных ощущений от длины волны света приводит к тому, что при одних

и тех же значениях, например, энергии, перенесенной зеленым и фиолетовым светом, световая энергия, перенесенная в первом случае, будет существенно выше, чем во втором. Такой результат отражает тот факт, что чувствительность человеческого глаза к зеленому свету выше, чем к фиолетовому.

Энергия излучения (Е) — испускаемая или принимаемая энергия в форме излучения. Энергию излучения (лучистую энергию) измеряют в джоулях, Дж. **Световая энергия** — часть энергии электромагнитного излучения, воспринимаемая человеческим глазом или другим приемником света со спектральной чувствительностью, равной чувствительности среднего человеческого глаза. Единица измерения — **люмен × секунда** (лм × с).

Поток излучения (Ф) — испускаемая или принимаемая мощность в форме излучения $\Phi = dE/dt$. Ему соответствует светотехническая единица светового потока — люмен (лм). *Световой поток* — мощность лучистой энергии, оцениваемая по производимому ею световому ощущению. Пределы видимого диапазона спектра 0,38—0,76 мкм.

Энергетическому потоку излучения 1 Вт с $\lambda = 555$ нм соответствует $\Phi = 683$ лм (*световой эквивалент потока излучения*). Обратная величина — *механический эквивалент света*, равен 0,00146 Вт/лм.

Относительная чувствительность глаза к различным длинам волн характеризуется *кривыми видности*, или кривыми относительной спектральной световой эффективности.

Люмен (фр. «свет») — это световой поток, испускаемый точечным источником в телесном угле 1стерадиан при силе света 1 кандела.

При непрерывном по спектру излучении полный поток получается суммированием дифференциальных потоков, соответствующих различным длинам волн спектра.

$$\Phi = 683 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} V(\lambda) \frac{d\Phi}{d\lambda} d\lambda, \quad (4.3)$$

где $V(\lambda)$ — чувствительность глаза к длине волны λ .

Сила излучения или сила света (I) — поток излучения, испускаемый в данном направлении в единичном телесном угле

($I = d\Phi/dQ$). Это световой поток, испускаемый с площади $1/600000 \text{ м}^2$ сечения абсолютно черного тела с температурой плавления платины (2048 К) в перпендикулярном направлении.

Энергетическая яркость, или **яркость** (L), — сила излучения, испускаемая с элемента поверхности dA в данном направлении, отнесенная к площади ортогональной проекции dA_n этого элемента перпендикулярно указанному направлению, $L = dI/dA_n$. Ее размерность $\text{Вт/ср} \cdot \text{м}^2$. Размерностью соответствующей световой единицы (ярости) является кд/м^2 .

Энергетическая облученность (освещенность) E — поток излучения, падающий на элемент поверхности, отнесенный к площади этого элемента ($E = d\Phi/dA$), измеряется Вт/м^2 . Размерность световой единицы лм/м^2 или **люкс** (лк). Люкс (лат. «свет») — освещенность 1 м^2 при световом потоке, равном 1 люмен. В табл. 4.1 приведен порядок величин яркости и освещенности от различных источников.

Таблица 4.1

Порядок величин яркости и освещенности от различных источников

Яркость, кд/м^2		Освещенность, лк	
Фотовспышка	$7 \cdot 10^{10}$	Дневной свет	10^4
Солнце в полдень	$2 \cdot 10^9$	Сумерки	10
Лампа накаливания	$6 \cdot 10^6$	Полная луна	10^{-1}
Min видимая яркость	10^{-5}	Звездное небо	10^{-3}

Для оптического излучения можно выделить две области практического применения:

- энергетическое применение — освещение, ИК-нагрев; здесь источник излучения — преобразователь энергии;
- информационное применение — свет-носитель информации, которую он должен передавать. В этом случае измеряемая величина может изменить один или более параметров излучения, воздействуя на него. Это может быть отклонение и ослабление излучения, модуляция, изменение частоты, спектральное распределение, фазы, вращение плоскости поляризации. Интенсивность изменения этих характеристик и фиксируется оптическими датчиками.

4.3. Оптический спектр излучения

В оптике, особенно для ИК-области спектра вместо понятия частоты ν используется волновое число « n » — это величина, обратная длине волны λ : $n = 1/\lambda$ [м^{-1} ; см^{-1}].

Различают монохроматическое и интегральное излучение:

- монохроматическое лежит в очень узком интервале вол от λ до $\lambda + d\lambda$ (лазеры);
- интегральное — это суммарное излучение в интервале длин волн от $\lambda = 0$ до $\lambda = \infty$ или от λ_1 до λ_2 .

Различная преломляемость излучения с разными λ позволяет разложить излучение на монохроматические составляющие. Упорядоченное расположение этих составляющих по λ называют спектральным распределением, или спектром. Спектры могут быть сплошными (или непрерывными), линейными, полосовыми, смешанными.

Непрерывный спектр имеют разогретые жидкости и твердые тела (газы при больших давлениях).

Линейный спектр имеют раскаленные газы и пары. Это спектр возбужденных атомов или ионов.

Полосовой спектр присущ многоатомным молекулам газов и паров, температура которых меньше температуры диссоциации всех молекул.

Смешанный спектр является результатом сложения нескольких разных видов спектра.

По одной из классификации весь спектр электромагнитных колебаний разделяют на следующие области, характеризующиеся соответствующими длинами волн (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Спектр электромагнитных колебаний

Вид излучения	Значение
γ -излучение и космическое излучение	$< 0,01$ нм
Рентгеновское излучение (мягкое, среднее, жесткое)	$0,01\text{--}5$ нм
УФ-излучение	$5\text{--}380$ нм

Окончание табл. 4.2

Вид излучения	Значение
Видимое излучение	фиолетовое 380–450 нм синее 450–480 нм голубое 480–500 нм зеленое 500–560 нм желтое 560–590 нм оранжевое 590–620 нм красное 620–760 нм
ИК-излучение	коротковолновое 0,76–1,5 (3) мкм средневолновое 1,5–6,0 мкм дальнее 6,0–40 мкм ультрадальнее 40–1000 мкм
Радиоволны	микро 1 мм–1 см УКВ 1 см–10 м КВ 10 м–50 м промежуточная 50 м–200 м СВ 200 м–2000 м ДВ 2000 м–18 км 180

Низкочастотные инфразвуковые колебания имеют длину волны > 18 км.

Источником инфракрасного излучения являются вращательное и колебательное движение молекул, т. е. все тела при $T > 0$ К являются источником ИК-излучения. По характеру спектра можно судить о присутствии тела, его температуре, структуре, химическом составе. Это фактически своеобразный паспорт химического соединения.

При нагреве возможен переход электронов с одного энергетического уровня на другой. Это тоже сопровождается излучением энергии. Различают также атомарные и молекулярные спектры:

- линейчатые ($\Delta\lambda = 0,76\text{--}2,5$ мкм);
- молекулярные спектры — полосовые ($\Delta\lambda =$ от 1 до сотен мкм).

4.4. Основные законы ИК-излучения

Инфракрасное излучение было открыто в 1800 г. английским ученым Вильямом Гершелем. Ученый проводил исследование солнечного света, разлагая его с помощью призмы. Поместив термометр

в область за пределами красной части видимого излучения, он обнаружил, что столбик термометра повышается, т. е. что-то его нагревает.

По мере совершенствования методов и средств исследований верхняя граница ИК отодвигалась все дальше в область длинных волн. В 1924 г. отечественный физик А. А. Глаголева-Аркадьева экспериментально доказала, что ИК-излучение примыкает к микрорадиоизлучению.

Ранее Дж. Максвелл, развивая теорию электронномагнитных волн, показал, что ИК-излучение является частью общего спектра электромагнитных колебаний.

В то же время основные законы ИК-излучения имеют свои характерные особенности, которые связаны с его тепловой природой.

4.4.1. Закон Ламберта

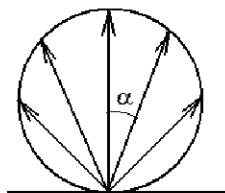


Рис. 4.1. Распространение излучения от источника

Закон Ламберта выполняется для любого оптического излучения. Согласно ему, *энергетическая яркость излучающей поверхности источника во всех направлениях одинакова и не зависит от направления излучения*. В общем виде, учитывая, что излучение может быть направлено не по нормали к поверхности (рис. 4.1), *сила излучения источника пропорциональна косинусу угла излучения*:

$$I = I_0 \cos \alpha, \quad (4.4)$$

где I_0 — сила излучения в направлении, перпендикулярном поверхности.

4.4.2. Закон Кирхгофа

При падении потока излучения на материал часть его может пройти через него, часть отразится, а остальное поглотится, переходя в тепло и вызывая повышение температуры. Поглощающая способность тела характеризуется спектральным коэффициентом поглощения α_λ , который является относительной величиной $\alpha_\lambda = \Phi_n / \Phi_o$ и показывает, какая часть лучистой энергии с определенной длиной волны λ поглощается при температуре T .

Если тело полностью поглощает излучение любой длины волны, т.е. $\alpha_\lambda = 1$, то его называют *абсолютным черным телом* (АЧТ). В природе таких тел не существует (даже сажа на некоторых длинах волн имеет $\alpha_\lambda < 1$). Реальные тела с $\alpha_\lambda < 1$ называются *серыми*. Однако АЧТ можно с очень большим приближением создать искусственно. В основе такой модели находится замкнутая нагреваемая полость с непрозрачными стенками и хорошей поглощаемой способностью внутренней поверхности.

Поток излучения, попавший через отверстие внутрь, испытывает многократные отражения, теряя энергию, и почти полностью поглощается (рис. 4.2). После нагрева полость будет вести себя как абсолютно черный излучатель, т.е. как АЧТ, имеющее площадь, равную площади отверстия.

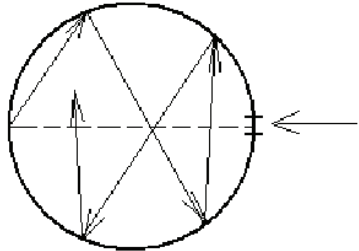


Рис. 4.2. Переотражение оптического потока

Излучение АЧТ может быть рассчитано теоретически и знание законов его излучения дает возможность оценивать закономерности излучения любых нагретых тел. Ниже рассмотрены законы ИК-излучения строго выполняются только для АЧТ, однако с учетом поправок используются в ИК-технике для любых тел.

Закон Кирхгофа в целом устанавливает связь между излучающей и поглощающей способностью тел. Он был сформулирован немецким физиком Г. Кирхгофом в 1860 г.:

Отношение энергетической светимости любого тела $M_{e,\lambda}$ к спектральному коэффициенту поглощения этого тела α_λ для определенных значений λ , T и направления излучения есть величина постоянная:

$$\frac{M_{e\lambda_1}}{\alpha_{\lambda_1}} = \frac{M_{e\lambda_2}}{\alpha_{\lambda_2}} = \dots = \text{const.} \quad (4.5)$$

Учитывая, что для АЧТ $\alpha_\lambda = 1$ $\frac{M_{e\lambda_1}}{\alpha_{\lambda_1}} = M_{ex}^0$, где M_{ex}^0 — энергетическая светимость АЧТ.

Следствие 1. Энергетическая светимость любого тела равна произведению его спектрального коэффициента поглощения на величину энергетической светимости АЧТ

$$M_{e\lambda} = \alpha_{\lambda} M_{ex}^0. \quad (4.6)$$

Излучающая способность тем больше, чем выше его поглощающая способность, т. е. чем больше тело поглощает энергию, тем больше оно излучает. Так как максимальной поглощающей способностью обладает АЧТ, то оно и излучает максимальное количество энергии.

Закон Кирхгофа справедлив не только для монохроматического излучения, но и для интегрального излучения. В соответствии с законом сохранения энергии можно записать:

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1, \quad (4.7)$$

где ρ_{λ} и τ_{λ} , соответственно, коэффициенты отражения и пропускания.

Для непрозрачных тел, где $\tau_{\lambda} = 0$ $\alpha_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda}$.

Следствие 2. Тела с хорошей отражающей способностью являются плохими излучателями, а тела, хорошо поглощающие излучение в данной спектральной области, хорошо излучают в этой же области спектра.

4.4.3. Закон Стефана-Больцмана

В 1879 г. австрийский физик И. Стефан установил, что интегральная излучательная способность тела пропорциональна его температуре в четвертой степени T^4 . Его ученик Л. Больцман в 1884 г. теоретически доказал, что выводы Стефана справедливы только для АЧТ.

Согласно закону Стефана-Больцмана: *энергетическая светимость черного тела пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры.*

$$M_e = \sigma T^4, \quad (4.8)$$

где σ — постоянная Стефана-Больцмана, равная $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²·град⁴.

С повышением температуры резко повышается энергетическая светимость тел. Так, при $T = 4000$ К 1 см² поверхности излучает около 1 кВт энергии.

Для АЧТ с площадью поверхности S :

$$\Phi = MS = \sigma ST^4 \quad (4.9)$$

Для определения облученности от АЧТ на расстоянии l , где поток направлен под углом α к нормали с поправкой на температуру окружающей среды, используют формулу:

$$E = \frac{\sigma S(T^4 - T_0^4) \cos \alpha}{\pi l^2}. \quad (4.10)$$

4.4.4. Законы Вина

В 1894 г. немецкий физик В. Вин установил, что излучение достигает максимума при определенной длине волны, λ . Каждому значению температуры АЧТ соответствует своя максимальная длина волны, λ_{\max} .

Положение максимума излучения определяется *законом смещения (первым законом) Вина*:

$$\lambda_{\max} = c/T, \quad (4.11)$$

где c — постоянная, равная $2898 \text{ мкм} \cdot \text{град.}$ или $0,2898 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{град.}$

Согласно закону смещения Вина: *длина волны максимума излучения обратно пропорциональна абсолютной температуре.*

Таким образом, по закону смещения Вина длина волны в мкм, на которую приходится максимум излучения, равна

$$\lambda_{\max} = 2898/T \quad (4.12)$$

Для всех практически достижимых температура λ_{\max} находится в ИК-диапазоне. Только при T больше 4000 К λ_{\max} сначала совпадает с красной областью спектра, а затем, при $T = 5000 \text{ К}$, — с желтой областью спектра.

Второй закон Вина связывает спектральную плотность энергетической светимости АЧТ с длиной волны максимума излучения λ_{\max} .

$$M_{\lambda_{\max}} = C'T^5, \quad (4.13)$$

где C' — постоянная, равная $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/м}^3 \cdot \text{град}^5$.

4.4.5. Закон излучения Планка

Большое количество экспериментальных работ с АЧТ привело к выводу, что должно существовать математическое уравнение, связывающее одновременно энергетическую светимость тела, длину волны излучения и температуру $M_\lambda = f(\lambda, T)$.

Попытки вывода общего уравнения делали русский физик Л. Михельсон, а также В. Вин, Дж. Рэлей, Дж. Джинс и др. Но выведенные зависимости хорошо описывали либо коротко-, либо длинноволновую часть спектра. Общую формулу излучения (для всех значений λ и T) вывел в 1900 г немецкий физик М. Планк

$$M_\lambda = f(\lambda, T) = 2\pi hc^2 \lambda^{-5} (e^{hc/kT\lambda} - 1)^{-1} \quad (4.14)$$

Из уравнения 4.14 можно определить не только спектральное распределяющее излучение по λ , но и полное излучение АЧТ. Для этого интегрируют выражение по всем λ (от 0 до ∞). В итоге получаем выражение для закона Стефана-Больцмана (т. е. этот закон является следствием закона излучения Планка), закон Вина тоже оказался следствием закона Планка (рис. 4.3).

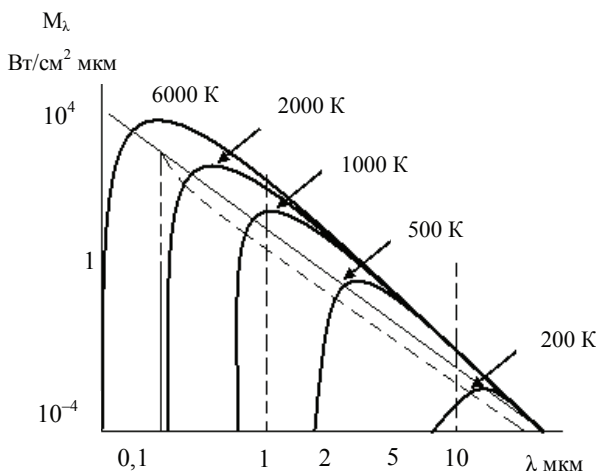


Рис. 4.3. Семейство изотермических кривых излучения АЧТ с различной температурой

Площадь под кривыми — полная энергетическая светимость АЧТ при данной T (это проявление закона Стефана-Больцмана). Ордината зависимости $\lambda_{\max} \sim T^{-5}$ (выражает второй закон Вина), ее абсцисса указывает, как смещается распределение энергии в спектре (первый закон Вина).

4.5. Излучение нечерных тел

К «нечерным» относятся все реальные тела. Их поглощающая способность всегда меньше, чем у абсолютно черного тела. По характеру излучения нечерные тела делятся на тела с селективным и серым излучением (рис. 4.4).

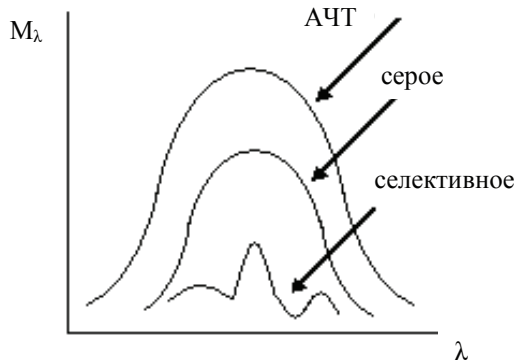


Рис. 4.4. Спектральные кривые излучения АЧТ, тел с серым и селективным излучением

У тел с селективным излучением поглощающая способность зависит от *длины волны* падающего излучения (металлы, оксиды металлов, газы). Твердые тела с шероховатой поверхностью относят к серым. Излучательные свойства серого тела характеризуются *коэффициентом черноты* ε , который показывает, во сколько раз энергетическая светимость данного тела меньше энергетической светимости АЧТ:

$$\varepsilon = M_e / M_o \quad (4.15)$$

Форма кривых излучения серых тел совпадает с кривой энергетической светимости АЧТ. В табл. 4.3 приведены значения коэффициентов черноты ε различных материалов.

Строго говоря, в природе серых тел тоже нет, но в достаточно широком диапазоне $\Delta\lambda$ коэффициент черноты ε может быть постоянным. Для сравнения излучения нечерных тел с излучением АЧТ вводят понятия радиационной, яркостной и цветовой температур.

Радиационная температура, T_m — это такая температура АЧТ, при которой оно имеет ту же энергетическую светимость, что и данное тело с температурой T .

Таблица 4.3

Значения коэффициента черноты ε различных материалов

Материал	Температура	ε
Алюминий полированный	500–800 К	0,04–0,06
Вольфрам	500	0,05
Железо окисленное	400–700 К	0,78–0,82
Вода	237–373	0,96
Краски масляные	373	0,92–0,96
Сажа	370–550	0,96
Снег	< 273	0,80
Стекло	300–373	0,94–0,91

Яркостная температура, T_L — это температура АЧТ, имеющая для данной длины волны излучения такую же спектральную плотность энергетической яркости, что и нечерное тело с температурой T . В пирометрии T_L определяют обычно для $\lambda = 655$ нм. T_L всегда меньше истинной температуры тела. Для определения T_L используется, как правило, оптический пирометр.

Цветовой температурой, T_C , называют такую температуру АЧТ, при которой его излучение наиболее близко по цвету к излучению реального источника с температурой T . T_C определяют обычно с помощью пирометра путем определения яркостных температур на двух длинах волн. Для металлов T_C всегда больше T .

Приведем для примера значения указанных выше температур для металлического вольфрама. При истинной температуре металла 2500 К T_m будет равно 1868 К; T_L — 2274 К; T_C — 2557 К.

4.6. Прохождение ИК-излучения через земную атмосферу

Условия прохождения потока излучения через среду оцениваются *коэффициентом пропускания среды* q . Это отношение величины потока излучения, прошедшего через слой среды определенной толщины, к величине входящего потока $q = \Phi/\Phi_0$.

Коэффициент пропускания q определяется в относительных единицах или в % на единицу толщины слоя. Ослабление потока происходит вследствие поглощения либо рассеяния энергии.

В общем случае ослабление потока может быть рассчитано по формуле Бугера — Ламберта, а рассеяние излучения — по закону Рэлея, соответственно:

$$\Phi_{\Pi} = \Phi_0 e^{-\mu l} = \Phi_0 \tau, \quad (4.16)$$

где τ — коэффициент прозрачности $e^{-\mu l}$, l — протяженность среды, μ — показатель ослабления излучения. Или

$$I_p = I_0 K/\lambda^4 \quad (4.17)$$

Земная атмосфера представляет собой среду, состоящую из смеси газов, водяного пара и аэрозолей. Нижние слои содержат 78 % N_2 , 21 % O_2 , CO_2 , O_3 и от 10^{-3} до 4 % (по объему) паров H_2O в зависимости от времени года, метеоусловий и т. д. Кроме того, в атмосфере всегда присутствуют пыль, дым, образуется туман, дымка, облака, возможны осадки.

При прохождении ИК-излучения через атмосферу наблюдается его избирательное поглощение многоатомными молекулами газов и водяным паром. Избирательность объясняется резонансным поглощением излучения молекулами атмосферных газов.

Сильнее всего ИК-излучение поглощается парами H_2O , CO_2 и O_3 . Спектральная кривая пропускания атмосферы протяженностью 1,8 км до $\lambda = 15$ мкм ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 17$ мм), приведенная на рис. 4.5, имеет участки относительно хорошего пропускания излучения, так называемые *полосы пропускания* или «*окна прозрачности*» (пропускание в них больше 70 %): 0,95–1,05; 1,15–1,35; 1,5–1,8; 2,1–2,4; 3,3–4,2; 4,5–5,1; 8–13 мкм. С увеличением высоты окна прозрачности расширяются. На высотах больших 9–10 км ИК-излучение распространяется практически без потерь.

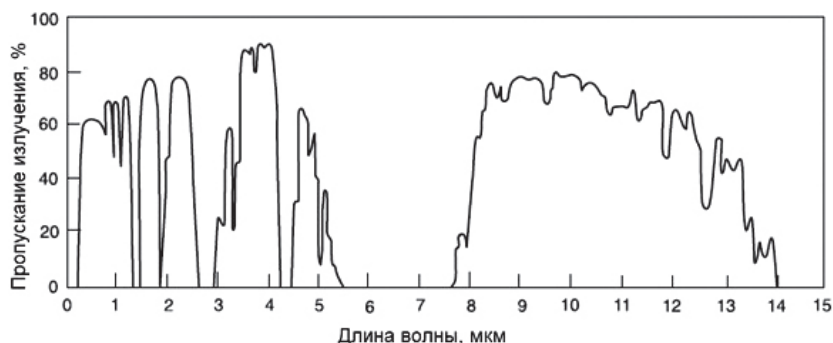


Рис. 4.5. Спектральная кривая пропускания атмосферы протяженностью 1,8 км

Аэрозоли, туман, дождь рассеивают излучение. Максимальное рассеяние наблюдается при размере частиц, равном λ . В тумане и дымке, где размер частиц $\leq 0,2\text{--}1,0$ мкм, ИК-излучение с $\lambda > 2$ мкм имеет существенный выигрыш в дальности прохождения по сравнению с видимым светом. Облака состоят из частиц с диаметром 5–7 мкм, то есть также в них есть выигрыш для ИК-излучения. Дождь, снег имеют частицы ≥ 60 мкм, при этом выигрыш по сравнению с видимой областью спектра исчезает. На прохождение ИК-излучения могут влиять флуктуации параметров излучения из-за турбулентности атмосферы, которые возникают при изменении температуры, влажности, плотности среды (это изменение интенсивности, фазы, преломления).

4.7. Классификация источников ИК-излучения

Оптическое излучение разделяют на когерентное и некогерентное. Первое — это излучение, где оптические волны имеют одинаковую частоту и постоянную разность фаз (лазеры). Второе — это электромагнитные колебания, не связанные между собой по частоте и фазе. Некогерентное излучение присуще большинству источников и представляет собой хаотически несогласованный во времени и направлению спектр частот.

По физической природе и происхождению источники излучения можно разделить на четыре группы:

- источники температурного излучения в виде нагретых тел или сжигания горючих веществ;
- электролюминесцентные источники, генерирующие ИК-излучение при прохождении электрического тока через газ или пары металла (газосветные лампы);
- когерентные квантовые источники — лазеры или ОКГ (оптические квантовые генераторы);
- природные естественные источники — это температурные источники (Солнце, Луна, Земля, планеты, поверхность моря, облака, участки суши и т. п.).

4.7.1. Источники температурного излучения

Абсолютно черное тело, АЧТ, используется в качестве образцовых ИК-излучателей для градуировки фотоприемников и определения чувствительности приборов. Конструктивно это непрозрачная замкнутая полость с равномерно нагретыми стенками и имеющая отверстие для выхода излучения. Ее форма может быть сферической, конической, клиновидной (рис. 4.6).

На рис. 4.7 приведена конструктивная схема устройства АЧТ. Рабочее отверстие в диафрагме обычно имеет диаметр 0,3–10 мм. Конус $\sim 15\%$, сердечник $l/d = 4$. Нагреватель — нихромовая проволока, $\epsilon_{\text{эфф.}} \approx 0,995$.



Рис. 4.6. Формы нагреваемой полости АЧТ

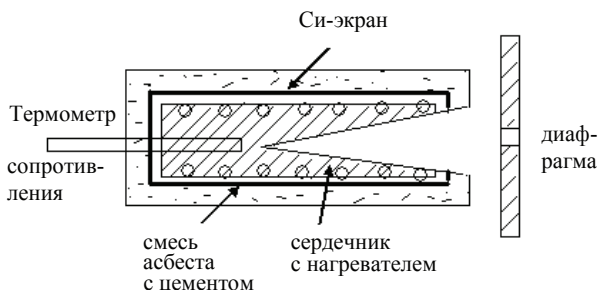


Рис. 4.7. Конструктивная схема устройства типичного АЧТ

Излучатели с открытыми металлическими и неметаллическими телами накала используются в качестве нагревательных элементов в спектрофотометрии:

- карборундовые (SiC) стержни (глобары, силиты) $T_{от}$ 1200–1400 К до 2100–2200 К, $\varepsilon \approx 0,85$;
- штифт Нернста (эталонный ИК-излучатель) представляет собой стержень диаметром 1–3 мм из ZrO_2 и Y_2O_3 . $T_{раб} = 1700–2000$ К, $\varepsilon = 0,5$. Это селективный излучатель на длинах волн $\lambda_1 = 1,5$ мкм, $\lambda_2 = 5,5$ мкм. Для $\lambda > 7$ мкм имеет характеристики, близкие АЧТ.
- металлические (W, Mo, Ta — проволока, лента, труба), используются при более высоких температурах в вакууме, применение — вакуумные печи.

Излучатели с телами накала в стеклянных оболочках:

- осветительные лампы (источники ИК-излучения для ближней области), вольфрам имеет $T = 2400–3000$ К, $\varepsilon < 0,4$, $\lambda < 3$ мкм, $\lambda_{max} = 0,8–1$ мкм.

- ламповые термоизлучатели (для уменьшения доли видимой части спектра) вольфрам покрывают карбидом тантала TaC. $T = 2200\text{--}2500\text{ К}$, $\lambda_{\max} = 1,2\text{--}1,3$; используются в ИК-отражателях;
- трубчатые (вольфрам в кварцевой трубке) $\lambda_{\max} = 2\text{--}3\text{ мкм}$.

Излучатели в металлических и керамических оболочках, $T = 700\text{--}1000\text{ К}$, $\lambda_{\max} = 4\text{--}5\text{ мкм}$, их называют иногда «темными».

4.7.2. Естественные источники излучения

Солнце, $T = 5800\text{ К}$, 50 % излучения в ИК-области, 40 % — в видимой, 10 % — в УФ, соответствует АЧТ с температурой 5600 К (при прохождении излучения через атмосферу) и АЧТ — 6000 К при излучении в космосе. До поверхности Земли доходит излучение в диапазоне длин волн 0,3–3,0 мкм.

Поверхность Земли излучает на длинах волн: $\lambda_1 = 0,5\text{ мкм}$ (отраженное солнечное излучение) и $\lambda_2 = 10\text{ мкм}$ (собственное излучение $\sim 288\text{ К}$), $\lambda_{\min} = 3,5\text{ мкм}$, $\varepsilon = 0,35$. Земля излучает в космос около 0,02 Вт с одного см² с максимумом в области 8–12 мкм. Эффективно отражают ИК-излучение облака.

4.8. Параметры и характеристики фотоприемников

В ИК-приемниках излучение может быть направлено на чувствительный элемент в виде постоянного потока или прерывистого. Прерывание потока излучения по определенному закону называется *модуляцией*, а частота, с которой поток прерывается, называется *частотой модуляции* f . Модуляция необходима для выделения и обнаружения слабых сигналов от объектов и исключения фонового излучения (дневной свет и т. д.), а также для измерения параметров ФП.

Параметр ФП — это величина, единственное значение которой характеризует то или иное свойство ФП. Параметр может быть измерен непосредственно или вычислен по данным измерений других величин. Основными параметрами ФП являются:

- внутреннее (темновое) сопротивление, R_m ;
- постоянная времени (инерционность), τ ;
- уровень шумов, $U_{ш}$;
- вольт-ваттная чувствительность, S_u ;
- пороговая чувствительности, P_i ;
- обнаружительная способность, D^* .

Для расчета некоторых параметров необходимо также знать конструктивные особенности фотоприемника: площадь чувствительного элемента q_n , уровень облученности чувствительного элемента (A), напряжение питания U_n и полосу пропускания усилительного тракта Δf . Большое влияние на ряд свойств оказывает также частота модуляции излучения, температура чувствительного элемента.

Внутреннее (темновое) сопротивление фотоприемника — это сопротивление чувствительного элемента при отсутствии облучения. R_m определяет требования к выходной схеме усилителя сигнала ФП. От R_m зависит также уровень шумов ФП. R_t может сильно изменяться от внешних условий (T , влажности). Так, внутреннее сопротивление фотоприемника PbS при уменьшении температуры от 293 К до 77 К изменяется \sim в 100 раз. Изменение R_m сильно сказывается на величине сигнала, снимаемого с ФП. Темновое сопротивление зависит также от геометрической формы, температуры, материала чувствительного элемента, изменяясь в пределах от 10 до 10^9 Ом.

Шумы фотоприемника — это хаотические сигналы с переменной амплитудой и частотой, случайно возникающие в цепи приемника. Уровень шумов ограничивает предельные возможности ФП в части регистрации слабых сигналов. Величина шума оценивается обычно среднеквадратичным значением его амплитуды. Различают три основных вида шумов ФП: *тепловые, токовые и радиационные*.

Тепловые шумы вызываются хаотическим тепловым движением свободных электронов.

Токовые шумы связаны с изменением сопротивления цепи приемника при протекании темнового тока, возникающего вследствие

теплового движения электронов и их рекомбинации с дырками. На эти шумы накладываются шумы контактов. Эти шумы называются также $1/f$, где f — частота усилителя в связи с тем, что они пропорциональны $1/f$. Большинство ФП имеют токовые шумы, которые тем больше, чем тоньше чувствительный слой фотодетектора (особенно для тонкопленочных фоторезисторов).

Радиационные (фоновые) шумы появляются при изменении температуры ФП из-за теплообмена с окружающей средой (фоном). Радиационный шум фактически определяет предел пороговой чувствительности ФП. Часто за *идеальный ФП* принимают датчик, у которого все шумы, кроме радиационного, незначительны. У термоэлементов преобладают тепловые шумы; у полупроводниковых болометров — тепловые и шумы $1/f$; у фоторезисторов — шумы $1/f$ и радиационные.

Общая величина шума определяется из уравнения 4.18.

$$U_{\text{ш}}^2 = U_m^2 + U_i^2 + U_{\text{ф}}^2 \quad (4.18)$$

Для практического использования необходимо знать также распределение шумов по частотам (рис. 4.8).

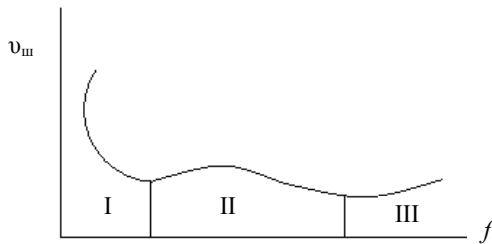


Рис. 4.8. Частотная зависимость величины шумов ФП

Типичное распределение шумов для фоторезисторов:

- I область — до ~ 1000 Гц преобладают шумы $1/f$;
- II область — генерационно рекомбинационные шумы (они характерны для всех полупроводниковых приборов);
- III область — тепловые шумы (при $f > 10000$ Гц).

Зная частотное распределение шумов, можно выбрать оптимальную частоту модуляции излучения, рабочую частоту усилителя, чтобы значение $U_{ш}$ было минимальным.

Чувствительность. Различают вольтовую, или токовую, чувствительность, а также вольт-ваттную и спектральную чувствительность.

Вольтовая чувствительность — это значение амплитуды эффективного напряжения, снимаемого с нагрузочного сопротивления при заданных значениях U_n , облученности ФП и т. д., измеряется в вольтах. В случае токовой чувствительности это значение фототока в амперах. Более объективной с точки зрения эффективности датчика является его **вольт-ваттная чувствительность**. Это отношение амплитуды напряжения сигнала к амплитуде синусоидально-модулированного потока излучения (т. е. к величине облученности ФП), $S_u = U_c/\Phi$, имеет размерность B/Vm или $B/лм$). При работе в токовом режиме чувствительность по току определяется аналогичным соотношением $S_i = i/\Phi$ [S_i] = A/Bm или $A/лм$.

Спектральная чувствительность S_λ вводится в связи с тем, что сигнал зависит от λ принимаемого излучения. Это отношение величины чувствительности при данной длине волны λ к максимальной чувствительности $S_\lambda = S_{\lambda i}/S_{\lambda max}$. Спектральная чувствительность измеряется в относительных единицах.

Порог чувствительности — важнейший параметр ФП. Это минимальное значение потока излучения, вызывающее на выходе ФП сигнал, равный напряжению шумов $U_{ш}$.

$$P_n = \Phi/U_c/U_{ш} \quad (4.19)$$

Порог чувствительности измеряется в Bm , т. к. при $U_c = U_{ш}$, $P_n = \Phi$

$$P_n = \Phi U_{ш}/U_c. \quad (4.20)$$

Если известна облученность приемника и площадь чувствительного элемента q , то

$$P = U_{ш} E q_n / U_c \quad (4.21)$$

Порог чувствительности зависит также от ширины полосы частот усилительного тракта, Δf . Если отнести полосу пропу-

скания измерительного устройства к 1 Гц, а $U_{ш}$ пропорционально $\sqrt{\Delta f}$, то

$$P = U_{ш} E q_n / U_c \sqrt{\Delta f}, \quad (4.22)$$

Для сравнения пороговой чувствительности различных фотоприемников P относят к единичной площади чувствительного элемента, учитывая опять же, что $U_{ш} \sim \sqrt{q_n}$. Отсюда в конечном итоге P будет определяться из формулы:

$$P = \frac{U_m}{U_c} E q_n \frac{1}{\sqrt{\Delta f q_n}} \quad \text{или} \quad P = \frac{U_m E q_n \sqrt{q_n}}{U_c \sqrt{\Delta f}} \quad [P] = \text{Вт/Гц}^{1/2} \text{ см.} \quad (4.23)$$

Обнаруживающая способность. Величина пороговой чувствительности обычно очень мала (10^{-10} – 10^{-14} Вт), поэтому на практике удобнее пользоваться обратной ей величиной, названной обнаружительной способностью:

$$D^* = \frac{1}{P} = \frac{U_c \sqrt{\Delta f}}{U_m E \sqrt{q_n}} \text{ см Гц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}. \quad (4.24)$$

С учетом коэффициента использования излучения κ_u , выражающего отношение спектрального распределения излучения воспринимаемого ФП и излучаемого источником, обнаружительная способность будет рассчитываться из выражения:

$$D_{\lambda}^* = D^* / \kappa_u, \quad (4.25)$$

D_{λ}^* в этом случае называется обнаружительной способностью в λ_{\max} .

Чем больше значение D^* , тем чувствительнее считается ФП. При записи D^* принято указывать условия измерения: D^* (573 К, 800, 1 Гц) или D^* (6,3 мкм, 800, 1).

ИК-датчик дополнительно преобразует в ток шумы флуктуации теплового излучения окружающей среды. Этот добавочный шум определяет максимально достижимую обнаружительную способность. В связи с этим существует так называемая *кривая предельной обнаружительной способности* от длины волны, воспринимаемой фотоприемниками при данной температуре, которая приведена на рис. 4.9.

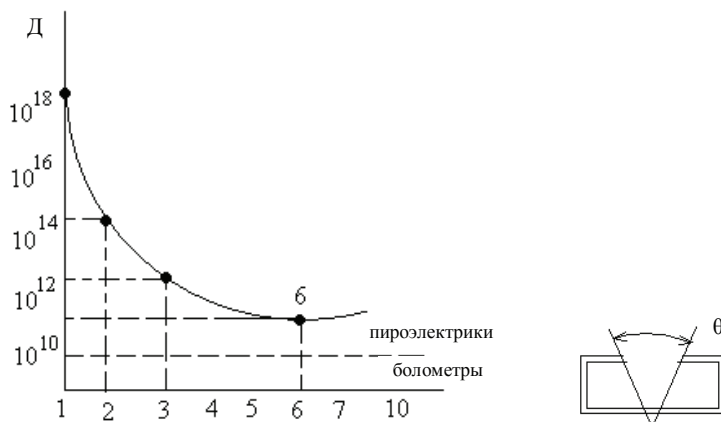


Рис. 4.9. Зависимость предельной обнаружительной способности фотоприемника от длины волны излучения при температуре 298 К

Величину обнаружительной способности фотоприемника можно технологически и конструктивно повысить за счет:

- охлаждения чувствительного элемента ФП;
- уменьшения угла зрения ФП на окружающие предметы.

В этом случае при характеристике D^* нужно указывать рабочую температуру $T_{\text{раб.}}$ и угол зрения. Так, уменьшение угла зрения со 120° до 20° увеличивает обнаружительную способность примерно в три раза.

Постоянная времени. Это промежуток времени от начала облучения ФП до момента, когда выходная величина сигнала достигает 63 % от установившегося значения при длительном времени облучения. Она определяет максимально возможную частоту модуляции оптического потока. При повышении частоты модуляции излучения до определенного значения происходит снижение как $S_{\text{и}}$, так и D^* . Значение предельной частоты определяется величиной постоянной времени. Диапазон изменения постоянной времени для используемых на практике фотоприемников находится в пределах от 10^{-8} до нескольких секунд. Для ФП с внутренним фотоэффектом постоянная времени обычно ≤ 400 мкс.

Характеристики ФП — это свойство, выражающееся в функциональной зависимости от какого-либо параметра (выраженное обычно графически). Различают спектральную, частотную, световую, вольтную и температурную характеристики ФП.

На рис. 4.10 приведены спектральные характеристики ФП $D^* = f(\lambda)$, которые наиболее широко используются в настоящее время на практике.

Обнаружительная способность D^* , $\text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$

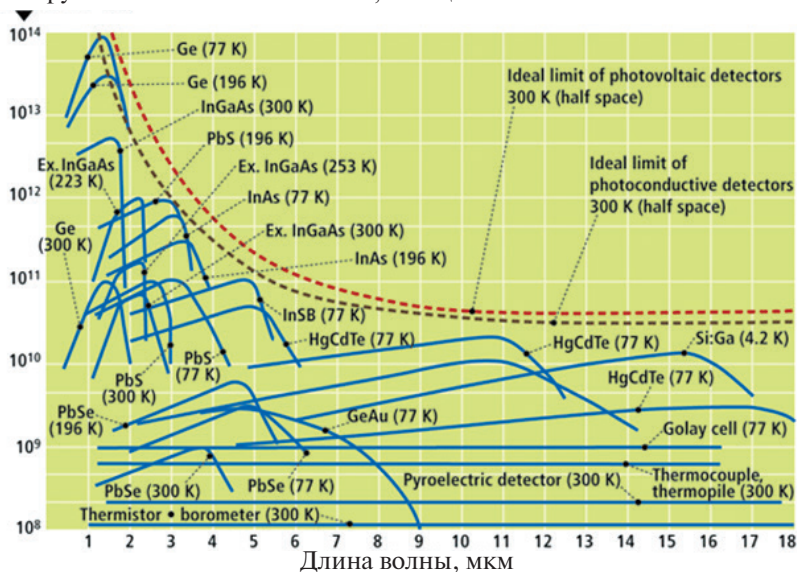


Рис. 4.10. Спектральные характеристики фотоприемников, наиболее широко используемых на практике

Рис. 4.11 демонстрирует типичную частотную характеристику ФП $S_u = f(f)$; рис. 4.12 — световую (зависимость вольтной чувствительности от величины оптического потока) $S_u = f(\Phi)$; рис. 4.13 — вольтную, связанную с напряжением питания $S_u = f(U_{\text{пит}})$, а рис. 4.14 — температурную зависимость $S_u (D^*) = f(T_{\text{сл}})$. Рекомендуемое значение напряжения питания для фоторезисторов $U_{\text{пит}} \leq 50 \text{ В/мм}$.

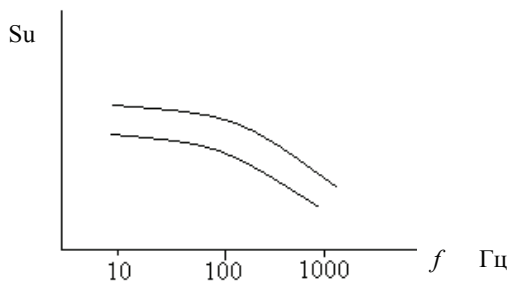


Рис. 4.11. Типичная частотная характеристика ФП

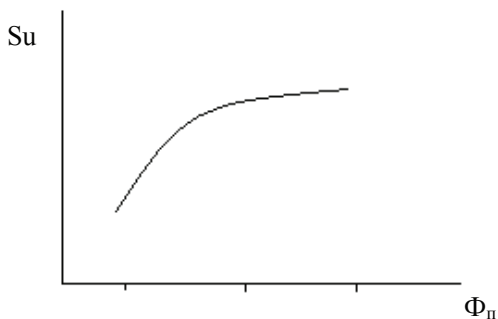


Рис. 4.12. Световая характеристика ФП

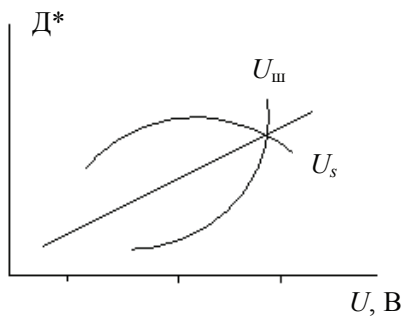


Рис. 4.13. Зависимости напряжения сигнала, шумов и обнаружительной способности ФП от напряжения питания

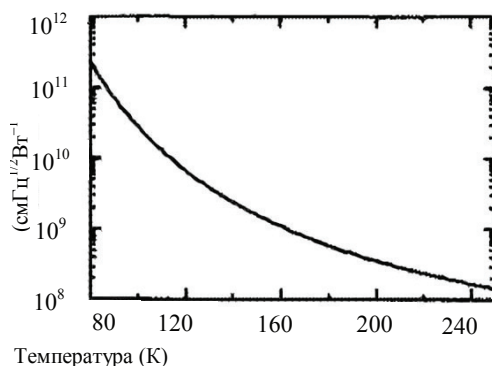


Рис. 4.14. Типичная зависимость обнаружительной способности фоторезистора от температуры чувствительного элемента

Для фотоприемников на основе PbS вольтовая чувствительность возрастает примерно в 100 раз при снижении температуры чувствительного элемента от комнатной до 173 К. Для ФП InSb S_u также увеличивается до 100 раз при снижении температуры чувствительного элемента до 78 К. Для ФП CdHgTe S_u увеличивается до 10^4 раз при снижении температуры до 30 К.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите наиболее существенные преимущества оптических датчиков (фотоприемников), регистрирующие видимое и ИК-излучение.
2. Перечислите применяемые на практике для качественной и количественной оценки оптического излучения энергетические величины. Какие им соответствуют световые фотометрические величины?
3. Чему численно равен световой эквивалент потока излучения?
4. В каких единицах измеряются энергетическая яркость и энергетическая облученность (освещенность)?
5. Как называется упорядоченное расположение монохроматических составляющих излучения по длине волны?

6. Какие виды спектров веществ вам известны? От чего зависит вид спектра излучения вещества?
7. Что является источником инфракрасного излучения?
8. Какое тело называют абсолютным черным (АЧТ)? Имеются ли абсолютно черные тела в природе?
9. Между какими свойствами тела устанавливает связь закон излучения Кирхгофа?
10. Сформулируйте первое и второе следствия из закона Кирхгофа.
11. Сформулируйте закон Стефана-Больцмана. Чему количественно равна постоянная в законе Стефана-Больцмана?
12. Чему равна согласно закону смещения Вина длина волны излучения в мкм, на которую приходится максимум излучения?
13. В чем выражается обобщающий характер закона излучения, выведенного М. Планком?
14. Какие тела называют серыми? Каким параметром характеризуются излучательные свойства серых тел?
15. Дайте определение коэффициента пропускания среды.
16. Что понимают под полосами пропускания, или «окнами прозрачности», атмосферы? Приведите примеры.
17. Как классифицируют источники ИК-излучения по физической природе и происхождению излучения?
18. Назовите длины волн преобладающего излучения поверхности Земли. Поясните эти значения. С чем они связаны?
19. Перечислите основные параметры фотоприемников.
20. Что такое шумы $1/f$? Какой фотоприемник принимают за идеальный относительно его шумов?
21. Дайте определение вольтовой чувствительности фотоприемника.
22. Что принимается за порог чувствительности фотоприемника?
23. В каких единицах оценивается обнаружительная способность фотоприемника? Почему?
24. Как выглядит типичная зависимость обнаружительной способности фоторезистора от температуры чувствительного элемента?

Глава 5. Тонкопленочные оптические датчики

5.1. Классификация приемников оптического излучения

Приемники видимого и ИК-излучения — это приборы, предназначенные для приема и преобразования энергии излучения в электрическую (или другие виды энергии). Выделяют три группы таких приборов:

- тепловые приемники;
- фотоэлектрические;
- фотохимические.

Тепловые фотоприемники (ФП) чувствительны в широком диапазоне длин волн $\Delta\lambda$, т.е. являются по своей природе неселективными. В них излучение сначала преобразуется в тепло, а затем в электрическую энергию. Два других типа считаются селективными.

В фотоэлектрических приемниках происходит изменение электрических свойств материала под воздействием излучения.

В фотохимических приемниках (фотопленка) энергия излучения преобразуется в видимое изображение в процессе химической реакции.

К тепловым ФП относят: термоэлементы, болометры, пироэлектрические, пневматические и оптико-акустические.

Фотоэлектрические ФП делят на приемники с внутренним фотоэффектом (фоторезисторы, фотодиоды, фототранзисторы, фототокмольные ФП) и внешним фотоэффектом (фотоэлементы, электронно-оптические преобразователи, фотоэлектронные умножители, видеоконны и т.д.).

5.2. Тепловые (неселективные) фотоприемники

Тепловые фотоприемники делятся на две группы:

- ФП, создающие термоЭДС при нагреве чувствительного слоя (термоэлементы);
- ФП, преобразующие излучение в электрический сигнал (болюметры, пироэлектрические приемники).

Термоэлементы были первыми ФП для обнаружения и измерения оптического и ИК-излучения. Принцип их действия — явление генерирования термоЭДС при поглощении оптического излучения (рис. 5.1).

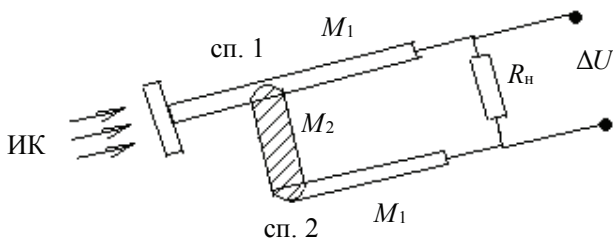


Рис. 5.1. Принципиальная конструктивная схема термоэлемента

При нагреве площадки приемника спай 1 нагревается сильнее спая 2, который обычно находится при постоянной температуре. Источником термоЭДС является разность концентрации электронов между нагретым спаем (концентрация электронов уменьшается) и холодным (их концентрация увеличивается). Величина термоЭДС определяется как $\Delta U = \alpha_t \Delta T$, где α_t — коэффициент термоЭДС, а ΔT — разность температур горячего и холодного спаев. Материалом термопар являются либо металлы и их сплавы: Cu, Ni, Bi, Pb, Co, Al, Ta, константан, хромель, либо различные полупроводники: Sb, Si, Te, Se, Ag_2S , Ag_2Se , а также их комбинация.

Чувствительность термоэлементов (рис. 5.2) составляет несколько десятков В/Вт (1–100). КПД приемников — доли % для металлов и несколько % для полупроводников. У лучших термоэлементов

пороговая чувствительность $P \approx 10^{-8} - 10^{-10} \text{ Вт/Гц}^{1/2}$, а обнаружительная способность — $D^* = 10^8 - 10^{10} \text{ смГц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$.

Достоинства термоэлементов: механическая прочность, надежность, простота. Их недостатки: велика постоянная времени, мала пороговая чувствительность.



Рис. 5.2. Термоэлемент в защитной оболочке

Применение термоэлементов — эталонные фотоприемники, калибровка ИК-приемников, производственная аппаратура контроля.

Болометры. Принцип действия болометра — изменение электропроводимости чувствительного элемента при нагревании его излучением (рис. 5.3).

Материалы чувствительного слоя: металлы (Pt, Ni, Bi, Sb) — тонкая пленка толщиной 0,05–3,0 мкм, оксиды металлов, полупроводники, сверхпроводники.

Приемная площадка болометра покрывается золотом или платиновой чернью для поглощения излучения. Чернь обеспечивает неселективное поглощение излучения в диапазоне 0,4–20 мкм. Простейший болометр — кусок проволоки, сопротивление которой увеличивается с нагревом от поглощенного излучения. Изменение сопротивления при этом:

$$\Delta R / R = \beta_t \Delta T,$$

где β_t — температурный коэффициент сопротивления (ТКС).



Рис. 5.3. Внешний вид болометра

Для комнатных температур у металлов $\beta_T = (0,3-0,4) \cdot 10^2 \text{ град}^{-1}$. Металлические болометры способны фиксировать изменение температуры до 10^{-7} град и обнаруживать очень низкие пороговые потоки излучения.

Для исключения влияния окружающей среды при измерении используют компенсационную схему из двух болометров (рис. 5.4). Облучается при этом только один из них.

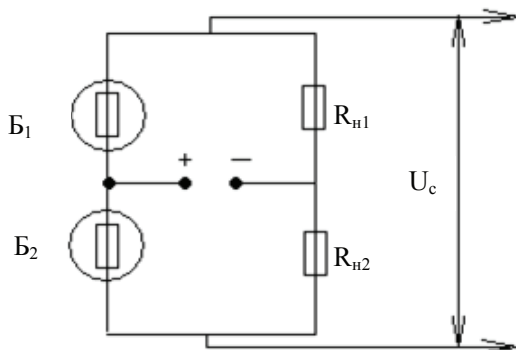


Рис. 5.4. Измерительная схема включения двух болометров

С уменьшением рабочей температуры температурный коэффициент сопротивления $\beta_{\text{тп}}$ увеличивается в 10^3-10^4 раз. При температурах сверхпроводимости материала датчика (Ta, Nb, Nb₃Sn) S_u

резко возрастает. При этом точность поддержания температуры должна быть на уровне $0,0001\text{ K}$, что достаточно сложно обеспечить.

У полупроводников β_t отрицательно и примерно равно $-3 \cdot 10^3 / T^2$. В качестве материалов датчиков используют также пленки NiO , CoO , Ge , Si .

Технологически смесь оксидов с органическим связующим наносят на стеклянную подложку или прессуют в виде таблеток, затем термообработывают. Поверхность чернят. Темновое сопротивление $R_m = 1\text{--}10\text{ МОм}$. Предельный порог чувствительности болометров S_u до 100 В/Вт . Обнаруживаемый оптический поток $\Phi_{\text{п}} = 3 \cdot 10^{-11}\text{ Вт}$, $D^* = 10^8\text{--}10^9\text{ смГц}^{1/2}\text{ Вт}^{-1}$ при 300 K и $q_{\text{п}} = 1\text{ см}^2$, $\tau = 250\text{ мкс} \div 20\text{--}40\text{ мс}$. S_u можно увеличить за счет уменьшения $q_{\text{п}}$. Для увеличения степени облученности устанавливают также иммерсионные линзы (S_u увеличивается при этом в $3\text{--}4$ раза).

Преимущества болометрических датчиков — простота и надежность. Недостатки — сравнительно малое быстродействие. Области применения болометров являются радиометрия, спектрометрия, пеленгация, астроориентация.

Пирозлектрические приемники (ПЭП). Пирозлектрический эффект был открыт в сегнетовой соли в 1938 г. Структурная схема чувствительного элемента пирозлектрического датчика приведена на рис. 5.5.

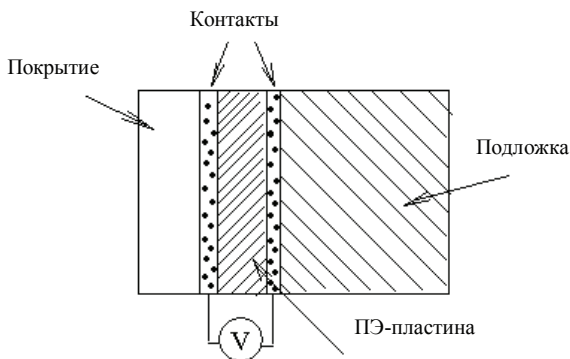


Рис. 5.5. Структура чувствительного элемента пирозлектрического датчика

Пироэлектрический элемент имеет толщину до нескольких мкм, а контакты — 0,01–1 мкм. При попадании ИК-излучения на ПЭ-материал в нем возникает поляризация. Особенность пироэлектрического датчика в том, что ток возникает в нем только при изменении скорости прироста температуры. Наиболее распространенными материалами для ПЭП являются триглицин-сульфат (ТГС) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, имеющий пироэлектрический коэффициент $K_n = 3 \cdot 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ и температуру Кюри $T_{\text{Кюри}} = 49^\circ \text{C}$, титанат бария BaTiO_3 ($K_n = 7 \cdot 10^{-4}$), $T_{\text{Кюри}} = 120^\circ \text{C}$, циркониево-титановая керамика (K_n до $17 \cdot 10^{-4}$), танталат лития ($K_n = 1,8 \cdot 10^4$). На рис. 5.6 приведен внешний вид пироэлектрических приемников излучения различного назначения фирмы *Perkin Elmer*.

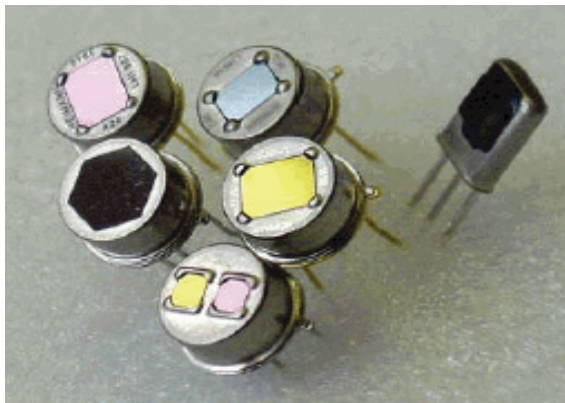


Рис. 5.6. Пироэлектрические приемники излучения фирмы *Perkin Elmer*

Технические характеристики ПЭП: токовая чувствительность $S_a = 0,1\text{--}4 \text{ мкА/Вт}$, S_u до 10^5 В/Вт зависит от электрической схемы включения, τ от 100 нс до 1 нс, D^* (1000 К, 10 Гц, 1) достигает $10^8\text{--}10^9 \text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2}$, спектральный диапазон работы $\Delta\lambda = 1(0,4)\text{--}20 \text{ мкм}$. Датчики способны регистрировать изменение температуры до $10^{-7}\text{--}10^{-8}$ град.

Достоинства ПЭП: не требуется источник питания, чувствительность не зависит от площади элемента, быстродействие может быть очень высоким.

Недостатки ПЭП: сильная температурная зависимость чувствительности (при достижении $T_{\text{кюри}}$ пироэлектрический эффект исчезает, поэтому ФП используют в строго ограниченном температурном диапазоне. Так, рабочие температуры ПЭП на основе триглицинсульфата — 273–313 К, ΔT ПЭП на основе ZrPbTiO_3 — 213–333 К, чувствительность датчика определяется изменением скорости прироста температуры.

Ячейка Голяя. Это пневматический приемник излучения, состоящий из камеры объемом в несколько мм³, наполненной воздухом или ксеноном до $p = 0,1\text{--}1,0$ мм рт. ст. и оптического окна, пропускающего излучение на тонкую поглощающую пленку. Газ в камере, нагреваясь за счет поглощенного излучения, деформирует мембрану, являющуюся одной из стенок камеры. Деформация определяется оптически по отклонению луча света либо электрически по изменению емкости конденсатора, одной из обкладок которого является мембрана. $S_u = (1\text{--}5) \cdot 10^6$ В/Вт, $\Delta f = 0,1\text{--}10$ Гц, $D^* = (1\text{--}5) \cdot 10^9$ смГц^{1/2} Вт⁻¹.

5.3. Фотоприемники с внутренним фотоэффектом

Фоторезисторы. Принцип работы фоторезистора — внутренний фотоэффект, т. е. изменение омического сопротивления полупроводникового слоя за счет генерации носителей тока. Граничная длина волны фоточувствительности может быть рассчитана по формуле

$$\lambda_{\text{гр}} = 1,24 / \Delta E, \quad (5.1)$$

где ΔE — ширина запрещенной зоны материала чувствительного элемента. Материалы для изготовления фоторезисторов: Ge,

CdS, CdSe, PbS, PbSe, InSb, CdHgTe и т.д. $\lambda_{\text{тргс}} = 1,5$ мкм, PbS — 3,2 мкм, CdS — 0,55 мкм, InSb — 6,6 мкм.

Ко входу усилителя ФР подключается по схеме с нагрузочным сопротивлением (рис. 5.7). Отношение светового и темнового токов может достигать в них кратности 10^6 – 10^{10} (CdS, CdSe).

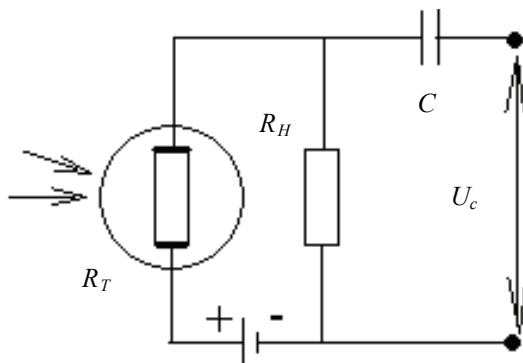


Рис. 5.7. Схема включения фоторезистора с нагрузочным сопротивлением

При условии равенства $R_T = R_H$ отклик в форме падения напряжения на нагрузочном сопротивлении составит

$$\Delta v_c = \frac{1}{4} U_{\text{п}} \frac{\Delta R_T}{R_T}, \quad (5.2)$$

где $U_{\text{п}}$ — напряжение смещения (питания).

На рис. 5.8 приведена конструктивная схема охлаждаемого корпусированного фоторезистора, а на рис. 5.9 — внешний вид ФР в корпусах ТО-5.

Фоторезисторы подразделяются на охлаждаемые и неохлаждаемые. Технология получения фоточувствительного материала, как правило, либо гидрохимический синтез, либо вакуумное распыление тонких пленок толщиной 0,5–2 мкм; q_n от $0,1 \times 0,1$ до 10×10 мм, (чаще — 1×1 мм). Далее вакуумными или электрохимическими методами наносят электрические контакты, термосенсибилизи-

руют и с целью формирования топологии фотоприемника проводят операции фотолитографии, затем осуществляют сборку и корпусирование ФР.

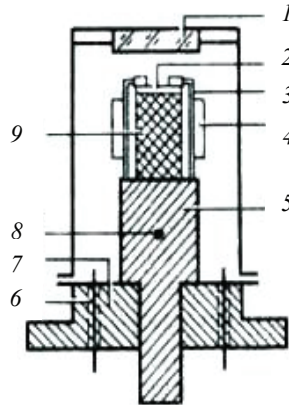


Рис. 5.8. Конструктивная схема охлаждаемого корпусированного фоторезистора:

1 — входное окно; 2 — фоточувствительный элемент; 3 — контактная колодка;
4 — предусилитель; 5 — теплоотвод; 6 — электрические выводы; 7 — основание;
8 — терморезистор; 9 — термоэлектрический охладитель



Рис. 5.9. Внешний вид фоторезисторов в корпусах ТО-5

Фоторезисторы на основе CdS и CdSe используют токовый режим работы из-за больших значений R_T (ГОм).

ФР на основе поликристаллических пленок PbS имеют $R_T = 50\text{--}1000$ КОм, $\Delta\lambda = 0,38\text{--}3,2$, $\tau = 30\text{--}400$ мкс. D^* ФР ведущих фирм производителей — до 10^{11} смГц^{1/2} Вт⁻¹ при 300 К.

Фоторезисторы на основе поликристаллических пленок PbSe имеют $R_T = 200\text{--}1000$ КОм, $\Delta\lambda = 1,0\text{--}4,6$, $\tau = 3\text{--}12$ мкс при D^* ведущих фирм производителей $(5\text{--}8) \cdot 10^{10}$ смГц^{1/2} Вт⁻¹.

Фоторезисторы на основе монокристалла InSb при 77 К имеют $R_T \approx 10$ КОм, $\tau = 2$ мс, $\Delta\lambda = 1,5\text{--}6,5$ мкм, $D^* = 10^{10}\text{--}10^{11}$ смГц^{1/2} Вт⁻¹.

ФР на основе твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,15$) при рабочей температуре 192 К обладают $\lambda_{\max} = 4,8$ мкм (в диапазоне $\Delta\lambda = 3\text{--}5$ мкм) и $D^* = (1\text{--}2) \cdot 10^{11}$ смГц^{1/2} Вт⁻¹. Для ФР $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при рабочей температуре 78 К $\lambda_{\max} = (8\text{--}12)$ мкм, $D^* = 10^{11}$ смГц^{1/2} Вт⁻¹ (составляет около 90 % от теоретического предела D^*). Приведенные пороговые характеристики ФР позволяют широко использовать их на практике для решения многих задач в различных областях техники. Существенными недостатками ФР на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ являются низкие значения темного сопротивления (200—400 Ом) и склонность к сегрегации ртути из состава твердого раствора.

Общими преимуществами фоторезисторов являются относительно высокие значения D^* , значительный коэффициент преобразования излучения, использование простых электрических схем. Недостатками являются: нелинейность энергетической характеристики, нестабильность параметров, высокая температурная зависимость пороговых характеристик, необходимость в охлаждении.

Основными областями применения ФР являются пороговые высокочувствительные датчики, непрецизионные измерения лучистых потоков, тепlopеленгация, техническое зрение роботов, спектрофотометрия, аналитическая техника газовых сред.

Фотодиоды (ФД). Это полупроводниковый прибор, обладающий способностью односторонней проводимости при облучении светом. В качестве ФП он может работать в фотодиодном и фотогальваническом режимах. Известно, что в месте контакта *p*- и *n*-полупроводников возникает область обеднения по концентрации

носителей и за счет возникновения электрического поля устанавливается потенциальный барьер (рис. 5.10).

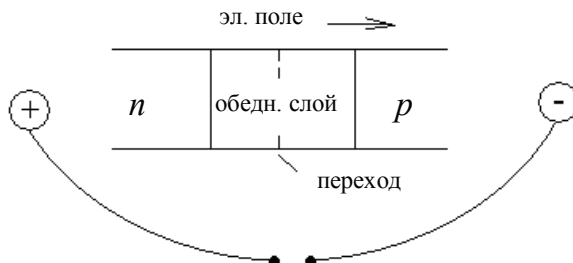


Рис. 5.10. Схема p - n -перехода фотодиода

Если к p - n -переходу приложить напряжение питания U_n , то потечет ток. В прямом режиме ФД не используются, так как возникающие токи будут большими и не зависят от величины оптического потока. Но если к p - n -переходу приложить разность потенциалов таким образом, чтобы p -область была под отрицательным зарядом, а n - — под положительным (обратное смещение), то в цепи на нагрузочном сопротивлении появится обратный ток за счет неосновных носителей (рис. 5.11). Его величина практически не зависит от Φ_n в области p - n -перехода. Такой режим работ называется фотодиодным.

При работе в фотогальваническом режиме между p - и n -областями возникает разность потенциалов из-за перехода носителей через запирающий слой под действием света (электроны переходят в p -область, обогащая ее, оставляя дырки на прежнем месте). В таком режиме не требуется источник питания. Однако не все фотодиоды могут работать в таком режиме.

Основными материалами ФД являются: Ge и Si. Для кремниевого фотодиода (рис. 5.12) токовая чувствительность равна 6–7 мА/лм при $i_{\text{темн}} = 3$ мкА при $U_n = 20$ В, для германиевого ФД чувствительность 25–30 мА/лм, при большем $i_{\text{темн.}}$ в 5–6 раз, т для фотодиодов обычно 10^{-5} – 10^{-8} с.

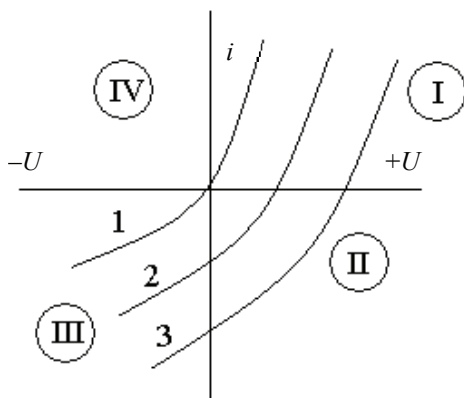


Рис. 5.11. Схема работы приемника в фотодиодном режиме

Кривая 1 на рис. 5.11 соответствует темному току при $\Phi = 0$, то есть обратному току через неосвещенный ФД.

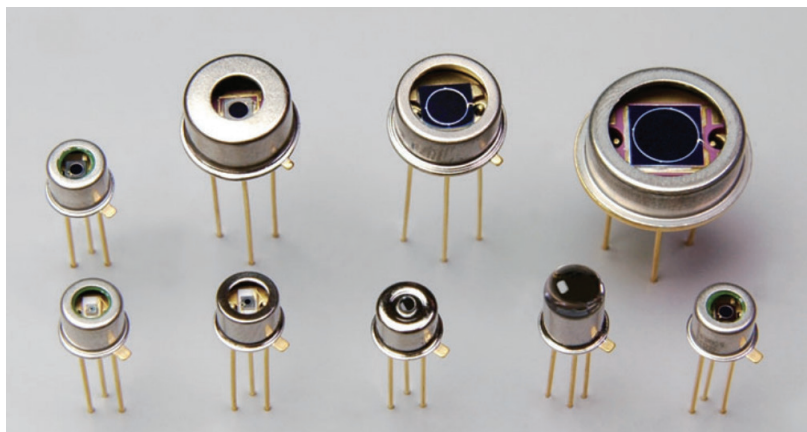


Рис. 5.12. Внешний вид корпусированных кремниевых фотодиодов

Для фотогальванических ФД используются кристаллы InSb. При 77 К пороговое значение оптического потока для них состав-

ляет $4,3 \cdot 10^{-10}$ Вт, $\lambda = 5,3$ мкм, $\tau < 1$ мкс. Для фотогальванических ФД на основе CdHgTe и PbSnTe значения D^* примерно те же, но уже при 170 К. У них также выше значения R_T , равное 150 Ом на квадрат вместо 90 Ом для InSb.

Лавинные фотодиоды. Для увеличения фоточувствительности ФД используется эффект лавинного усиления. При увеличении напряжения смещения до сотен вольт наступает лавинный пробой полупроводникового материала, то есть энергии фотоэлектрона хватает не только преодолеть потенциальный барьер p - n -перехода, но и ионизировать атомы в p -области.

$K_{\text{усил.}}$ германиевых фотодиодов достигает 200–300, в кремниевых лавинных фотодиодах значительно больше: 10^4 – 10^6 .

p - i - n фотодиоды. Для уменьшения постоянной времени фотодиода используют конструкцию, состоящую из тонкого n -слоя, более толстого слаболегированного i -слоя и сильнолегированного p -слоя (рис. 5.13). При приложении к i -области обратного напряжения смещения (100–1000 В) в ней увеличивается скорость дрейфа неосновных носителей тока, образующихся под действием света, отсюда время пролета через p - n -переход уменьшается до 10^{-9} – 10^{-11} с.

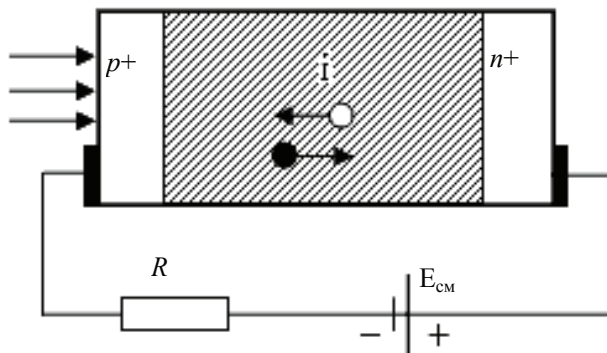


Рис. 5.13. Схемическое устройство p - i - n -фотодиода

Фототранзистор. Отличается от обычного биполярного транзистора тем, что полупроводниковый базовый слой прибора доступен для воздействия внешнего оптического облучения, за счет этого ток через прибор зависит от интенсивности этого облучения. Отличается от фотодиода тем, что обладает внутренним усилением фототока и поэтому большей чувствительностью к потокам оптического излучения. Фотодиод выдает с базы фототок за счет обратного $U_{см}$ «база-коллектор», а транзисторная часть обеспечивает его усиление за счет приложенного напряжения «коллектор-эмиттер».

Конструктивно фототранзистор состоит из трех чередующихся областей проводимости $p-n-p$ или $n-p-n$ (рис. 5.14). $U_{см}$, приложенное к $p-n$ -областям «база-коллектор», создает обратное смещение. Возникающий на базе фототок играет роль управляющего, вызывая за счет транзисторного эффекта появления тока коллектора, т. е. фототранзистор фактически осуществляет внутреннее усиление фототока. Токовая чувствительность $\sim 100 \text{ А/Вт}$, τ от $2 \div 3$ до $30 \div 40 \text{ мкс}$. Значения обнаружительной способности практически те же, что и у ФД. Области применения: измерение постоянной освещенности — прием модулированных сигналов.

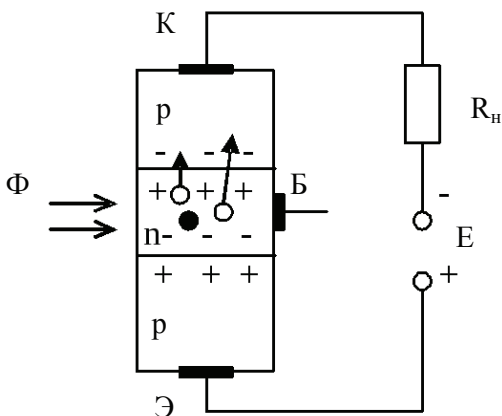


Рис. 5.14. Структура и схема включения фототранзистора

5.4. Фотоэмиссионные датчики

Принцип работы — внешний фотоэффект, т. е. освобождение из твердого тела, служащего мишенью (фотокатод) электронов, число которых соизмеримо с числом фотонов (обычно $10 \sim 30\%$ от них).

Различают **вакуумные** приборы (ток катода собирается анодом) и **газонаполненные** (усиление тока происходит за счет ударной ионизации молекул газа).

У вакуумных ФЭД фотокатод и фотоанод находятся внутри баллона с прозрачным окном при остаточном давлении $10^{-6} - 10^{-8}$ мм. рт. ст., токовая чувствительность $10 - 100$ мА/Вт. В зависимости от назначения используется для измерения малых световых потоков, в фотометрии. $R_m \sim 1$ МОм, $\tau = 3,3$ нс, $f_c = 100$ МГц (рис. 5.15).



Рис. 5.15. Внешний вид вакуумного цезиевого фотоэлемента

Газонаполненные ФЭД заполнены аргоном до давления $10^{-1} - 10^{-2}$ мм. рт. ст. $K_{\text{умнож}}$ за счет ударной ионизации составляет $5 \div 10$. Чувствительность в $5 - 10$ раз больше, чем у вакуумных $f = 10^3 \div 10^4$ Гц, τ — единицы мс.

Материалы чувствительного слоя фотокатодов: для УФ — Cs_2Te , Rb_2Te , CsI ; видимая область Cs — $(\text{Cs})\text{Na}_2\text{KSb}$, K_2CsSb ; для ИК-области ($1,0 - 1,2$ мкм) — GaAsSb , GaInAs , InAsP , AgOCs .

Недостатки фотоэмиссионных датчиков: нелинейность характеристик, деградация фотокатода, малое быстродействие (в настоящее время заменяются фототранзисторами).

Фотоэлектронные умножители (ФЭУ). В этих приборах используют вторичную эмиссию: первичный поток электронов фокусируется электростатическим полем и направляется на последовательно расположенные электроды — диноды (от 5 до 15 шт). Обладаящие значительной эмиссией материалы: Cs_3Sb , K_2CsSb . $K_{\text{эми}} = 5 \div 10\%$. $K_{\text{усиления}} = 10^6 \div 10^8$. Чувствительность ФЭУ по току может быть от 10^3 до 10^7 А/Вт. Постоянная времени от 10 до 100 нс, f_c — до 700 МГц, D^* — от 10^{11} до 10^{16} см $\text{Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$. С охлаждением прибора D^* достигает до 10^{17} см $\text{Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$. Это фактически самые чувствительные фотоприемники (рис. 5.16).

Преимущества ФЭУ: высокие чувствительность, быстродействие, малые шумы. Недостатки: большие габариты, хрупкость, высокая стоимость, высоковольтное стабилизированное питание. Применение: астрорадиометрия, лазерная телеметрия, спектрорадиометрия, оптическая локация.



Рис. 5.16. Внешний вид фотоэлектронных умножителей

5.5. Оптико-электронные преобразователи

Оптико-электронные преобразователи (ЭОПы) преобразуют оптическое изображение одного спектрального диапазона в другой (как правило, УФ или ИК в видимый). Они совмещают в себе ФЭУ

(фотокатод) с экранами из люминофоров (ZnS , ZnSSe , ZnSiO_3). В них используется также эффект фотоумножения.

Так, фотокатод на основе AgOCs с характеристиками $\lambda_{\text{пр}} = 1,2\text{--}1,5$ мкм, $\lambda_{\text{max}} = 0,78\text{--}0,82$, $\text{Si} = 70$ мкА/лм может обеспечивать свечение экрана ZnS , ZnSe в зависимости от легирования от желто-зеленого ($\text{ZnS} \times \text{ZnSe} (\text{Cu})$) до фиолетового цвета ($\text{ZnS}:\text{Ag}$) с $\lambda_{\text{max}} = 0,55\text{--}0,45$ мкм.

Для ЭОПов в качестве технических характеристик используют такие параметры, как яркость фона ($i_{\text{тсмн}}$), коэффициент яркости экрана (зависит от масштаба изображения, светосилы объектива и т. д.), разрешающая способность (число штрихов на участке в 1 мм). Постоянная времени ЭОПов τ от десятков мкс до нескольких часов. Используется в качестве приборов ночного видения, а также в научных исследованиях (рис. 5.17).



Рис. 5.17. Внешний вид оптико-электронных преобразователей.

5.6. Специальные типы фотоприемников

Многодиапазонные фотоприемники способны принимать излучение в нескольких спектральных диапазонах ($2 \div 4$). Это позволяет распознавать объекты по соотношению сигналов в различных диапазонах длин волн либо лучше распознавать объекты.

Конструктивно такой ФП представляет собой структуру, в которой фотоприемники с различными спектральными характеристиками располагаются последовательно друг за другом (рис. 5.18).

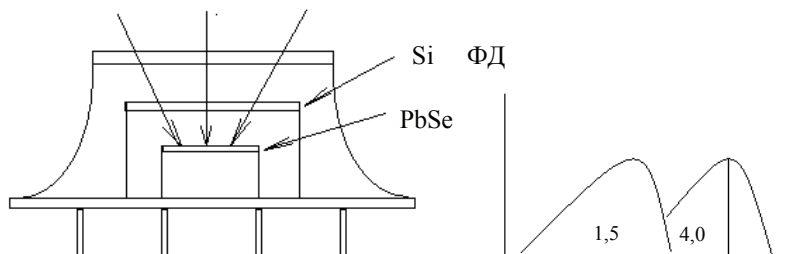


Рис. 5.18. Пример устройства и спектральная характеристика двухдиапазонного фотоприемника

При этом коротковолновый ФП одновременно является для длинноволнового оптическим фильтром. Например, на рис. 5.18 двухдиапазонный ФП состоит из Si-фотодиода и фототранзистора на основе PbSe. $\Delta\lambda_1 = 0,3 \div 1,15$ мкм, $\Delta\lambda_2 = 1,15 \div 5,2$ мкм.

При солнечной засветке максимум сигнала выдает первый ФП, а при длинноволновой засветке — второй ФП, т. к. излучение свободно проходит через первый из них.

При использовании твердых растворов замещения типа CdHgTe многдиапазонные ФП можно изготавливать путем накладки друг на друга ФП, изготовленных из твердых растворов различного состава. Самый длинноволновый ФП наклеивают при этом на холодильник. D м. б. до 10^{12} см Гц^{1/2} Вт⁻¹ $q_n \approx 120$ мкм.

Многоэлементные ФП. Для решения многих технических задач, например, обнаружения объекта или установления его геометрии, считывания перфокарт и особенно для формирования изображения необходимы ФП, состоящие из двух и более чувствительных элементов.

Использование одноэлементных ФП приводит к необходимости сканирования объекта, чаще — механического, по двум координатам. Это усложняет аппаратуру, снижает ее надежность. Для

быстро перемещающихся объектов трудно или невозможно механическое сканирование. Применение линейки чувствительных элементов позволяет использовать сканирование только по одной координате, но при этом часть информации теряется из-за наличия зазоров между элементами. Для устранения этого дефекта используют двухрядные линейки с шахматным расположением элементов. Использование в качестве носителя самолета, спутника или другого летательного аппарата для съемки земной поверхности одно- или двухрядными линейками ФП позволяет отказаться от механического сканирования.

Для стационарной аппаратуры изображение объекта можно получить при использовании матричных ФП, т. е. массива ФП расположенных равномерно по 2-м координатам. Матричные ФП имеют, как правило: 32, 64, 128, 256, 516, 1032 и т. д. элементов, т. е. кратных 2 " по одной или двум координатам (рис. 5.19, 5.20). Общее число чувствительных элементов может достигать более 30000 тыс. (иногда до 1 млн).

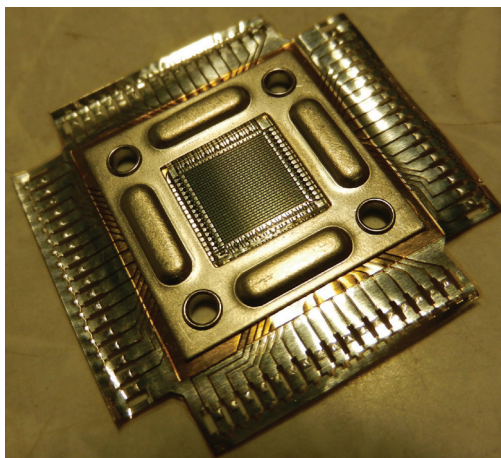


Рис. 5.19. Матричное фотоприемное устройство ФПУ-14 А со структурой 32×32 для диапазона 0,5–1,0 мкм (производитель НПО «Восток»)



Рис. 5.20. Матричный фотоприемник ФП2М 320×256 элементов (пиксели 30×30 мкм) в вакуумном криостате для длинноволновой ИК-области спектра

Основные трудности при создании многоэлементных фотоприемников (МФП):

- исключение оптической связи между элементами, возникающей при рассеянии излучения в материале подложки;
- подвод электрических выводов к каждому элементу для подачи U_n и снятия сигнала.

Дифференциальные ФП: это двухэлементные ФП с близко расположенными чувствительными элементами. При их включении в мостовую схему они могут использоваться для подстройки луча лазера, определения смещения объекта и его протяженности.

Координато-чувствительные ФП. К ним относят ФП, в которых выходной сигнал зависит от места расположения облучаемого участка чувствительной поверхности. Используются для опреде-

ления местоположения объекта в пространстве, для определения деформации, подстройки лазерного луча.

5.7. Датчики изображения

Датчики изображения являются, как правило, многоэлементными или матричными фотоприемниками. Они выдают сигналы, в которых содержится информация об оригинальном изображении с представлением ее после преобразования в той или иной форме. Применяются в приборах ночного видения, телевидении, исследования поверхности Земли, технологических установках, дистанционном обнаружении спутников, распознавания формы объектов, чтения буквенно-цифровых символов.

Датчик изображения должен генерировать совокупность сигналов, представляющих значения освещенности для различных точек изображения. Оптическим методом изображение проецируется на совокупную чувствительную поверхность. Каждый фоточувствительный элемент (ФЧЭ) на этой поверхности соответствует элементарному участку изображаемой картины. При этом каждый ФЧЭ нужно опросить один за другим в строго определенном порядке, чтобы можно было восстановить исходную картину. Наиболее часто изображение анализируют, осуществляя построчную развертку сверху вниз. В телевидении сначала делают развертку четных строк, а затем — нечетных (чтобы избежать мерцания).

В каждом ФЧЭ должно проходить накопление заряда, пропорциональное освещенности элемента и времени облучения. Совокупность зарядов на ФЧЭ образует электростатическую картину, являющуюся электрическим изображением объекта.

Исторически к первым датчикам изображения относят ЭОПы, а также видиконы. В настоящее время основными приборами формирования изображения являются твердотельные датчики, работающие по принципу приборов с зарядовой связью (ПЗС) или приборов с переносом заряда.

В видиконе в качестве чувствительной поверхности используют слой высокоомного полупроводникового материала (часто Sb_2S_3) толщиной 1–2 мкм, нанесенного на прозрачную металлическую пленку на торце стеклянной трубки. Оптическое изображение проецируется через металлическую пленку на полупроводниковый слой, а с внутренней стороны полупроводник сканируется электронным лучом. В результате в слое материала между его внутренней и внешней поверхностями образуется разность потенциалов, тем самым формируется электростатическое изображение. Чем сильнее освещенность поверхности полупроводника, тем меньше разность потенциалов. Далее электронный луч сканирует поверхность вторично и обнуляет потенциал, генерируя в сигнальных резисторах ток, величина которого будет коррелировать с освещенностью участка поверхности.

Фоточувствительные приборы с переносом заряда (ПЗС). По своему устройству это фотоприемные устройства (ФПУ). Конструктивно это матрица элементов, включающих схемы фотоэлектрического преобразования и обработки сигнала. Чувствительными элементами являются МДП (металл-диэлектрик-полупроводник) структуры (рис. 5.21).

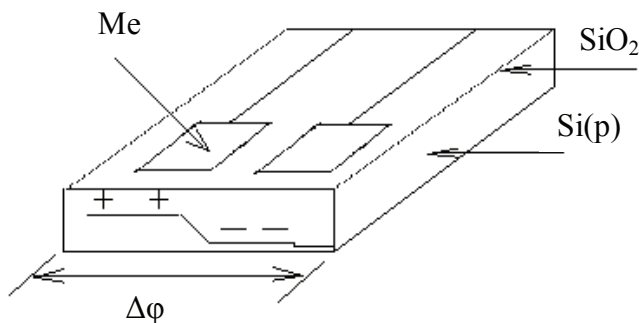


Рис. 5.21. Схема устройства МДП элемента в ПЗС-структуре

Оптическое излучение, проходя через прозрачный металлический электрод, генерирует носители в полупроводнике. На элек-

трод подается отрицательный потенциал (электроны при этом покидают зону, а дырки притягиваются). На следующий элемент подается более отрицательный потенциал и дырки смещаются к нему и т. д. (создаются последовательные потенциальные ямы). Перенос заряда может быть сделан для четных и нечетных ФЧЭ отдельно в определенном темпе к выходному устройству. Переключение строк в свою очередь делается специальными регистровыми схемами. На рис. 5.22 приведен внешний вид ПЗС-структуры для видимой области спектра.

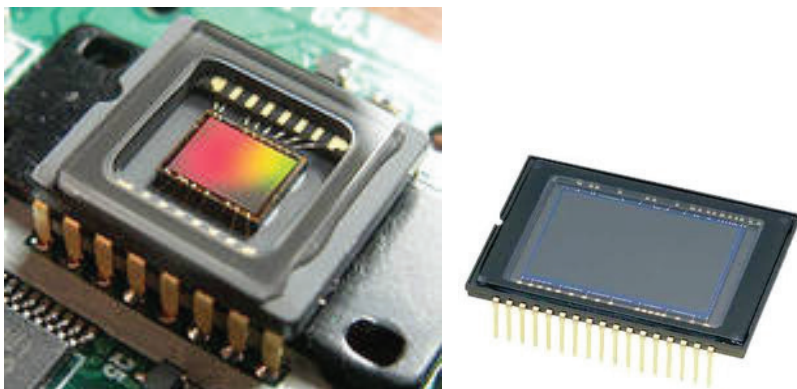


Рис. 5.22. Внешний вид ПЗС-структуры для видимой области спектра

5.8. Способы охлаждения фотоприемников

Для большинства ФП охлаждение увеличивает их чувствительность к излучению. В современных ФП используют следующие охлаждающие устройства:

- криостаты;
- термоэлектрические охладители (ТЭО);
- холодильники, использующие эффект Джоуля — Томпсона;
- холодильники с переносом хладагента.

Криостаты, или сосуды Дьюара. ФП приклеиваются к донной части сосуда Дьюара. Из межстеночного промежутка откачивается воздух, и в сосуд заливается жидкий азот, гелий, или помещается твердый CO_2 . Недосток криостатов — его обязательное вертикальное положение, периодический режим работы, а также нередко довольно большие габариты.

Термоэлектрические охладители. ТЭО имеют значительно меньшие размеры. Они представляют собой полупроводниковые устройства, в которых используется эффект Пельтье (рис. 5.23).

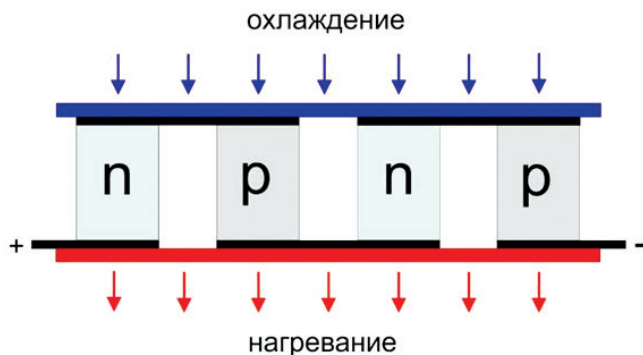


Рис. 5.23. Схема устройства термоэлектрического охладителя

В основе работы элементов Пельтье лежит контакт двух токопроводящих материалов с разными уровнями энергии электронов в зоне проводимости. При протекании тока через контакт таких материалов электрон должен приобрести энергию, чтобы перейти в более высокоэнергетическую зону проводимости другого полупроводника. При поглощении этой энергии происходит охлаждение места контакта полупроводников. При пропускании тока тепло переносится с одной стороны на другую. Элемент Пельтье состоит из одной или более пар небольших полупроводниковых кристаллов — одного n -типа и одного p -типа в паре (обычно теллурида висмута, Bi_2Te_3 , или германида кремния), которые попарно соединены при помощи металлических перемычек. Металличе-

ские перемычки одновременно служат термическими контактами. Пары параллелепипедов с разным типом проводимости соединяются, так чтобы сверху были одни последовательности соединений ($n > p$), а снизу — противоположные ($p > n$). В зависимости от направления тока верхние контакты охлаждаются, а нижние нагреваются — или наоборот. Таким образом, электрический ток переносит тепло с одной стороны элемента Пельтье на противоположную и создает разность температур до 70° . Для увеличения холодопроизводительности отдельные термоэлементы соединяют в термобатареи (каскады) от 2 до 7, обеспечивающие охлаждение до 170 К (рис. 5.24).

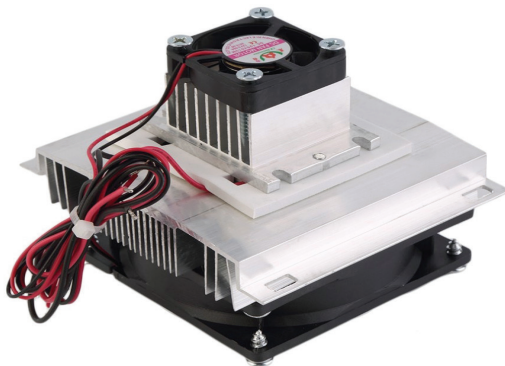


Рис. 5.24. Внешний вид двухкаскадного ТЭО

Холодильники Джоуля-Томпсона. Используют при температурах вблизи жидкого азота (78 К). Эффект заключается в охлаждении газа при его расширении в вакууме: $\Delta T = \mu \Delta P$, где μ — коэффициент Джоуля-Томпсона.

Конструкция холодильника может быть «труба в трубе». Во внутренней трубе имеются отверстия диаметром 25—70 мкм, через которые дросселируется газ, сжижающийся и выводящийся по межтрубному пространству наружу. Приемник приклеивается к торцу колбы Дьюара холодильника (рис. 5.25).

Холодильники с переносом хладагента. В них используются жидкие N_2 , H_2 или He , которые помещают в дьюар. Дьюар имеет специальное устройство подогрева и систему клапанов, с помощью которых обеспечивается регулировка температуры чувствительного элемента ФП за счет контакта с ним испарившихся газов.



Рис. 5.25. Внешний вид холодильников Джоуля-Томпсона

Вопросы для самоконтроля

1. Какие три группы приборов выделяют среди приемников видимого и ИК-излучения?
2. В чем заключается принцип действия болометрического датчика? Назовите его достоинства и недостатки.
3. Назовите наиболее распространенные материалы для пироэлектрических датчиков. Назовите их главные недостатки.
4. Как можно рассчитать граничную длину волны фоточувствительности полупроводникового фоторезистивного датчика?
5. Чем отличается от обычного фотодиода фототранзистор? Как конструктивно он устроен и как работает?
6. Назовите основные материалы для чувствительного слоя фотокатодов фотоэмиссионных датчиков.

7. Перечислите преимущества фотоэлектронных умножителей и их недостатки.
8. В чем преимущество при обнаружении источника излучения многодиапазонных фотоприёмников.
9. Назовите основные трудности при создании многоэлементных и матричных фотоприемников.
10. Каков принцип работы видикона?
11. Перечислите основные способы охлаждения чувствительных элементов фотоприемников.
12. Какой эффект лежит в основе работы термоэлектрического охладителя? Какой температурный перепад на фоточувствительном слое он может обеспечить?

Глава 6. Твердотельные химические сенсоры

6.1. Общая характеристика твердотельных химических сенсоров

Одними из перспективных сенсорных систем являются так называемые «электронные носы» и «электронные языки». В основе этих устройств лежат твердотельные химические сенсоры (ХС) — это простые в изготовлении, очень доступные по цене, но чрезвычайно чувствительные датчики, выполненные в виде миниатюрных устройств, реагирующих на изменение содержания какого-либо химического компонента в окружающей их воздушной или водной среде. Они дают прямую информацию о химическом составе среды (газовой, водного раствора) без отбора пробы и ее подготовки. Уже сейчас химические сенсоры — основные составные части аналитических приборов для определения оксидов азота, кислорода, метана, углекислого газа, глюкозы, ртути, аммиака, систем ранней пожарной сигнализации, обнаружения взрывчатых веществ, боеприпасов, наркотиков и пр. На рис. 6.1 приведен внешний вид корпусированных химических сенсоров различного назначения.

Принцип действия химического сенсора основан на эффекте преобразования величины сорбции частиц определенного сорта в изменение электрофизических характеристик материала чувствительного элемента (ЭДС, омического сопротивления, проводимости, емкости и т. п.). Изменение характеристик пропорционально количеству частиц, сорбированных из окружающей среды или же появившихся на поверхности чувствительного элемента за счет гетерогенной каталитической реакции.

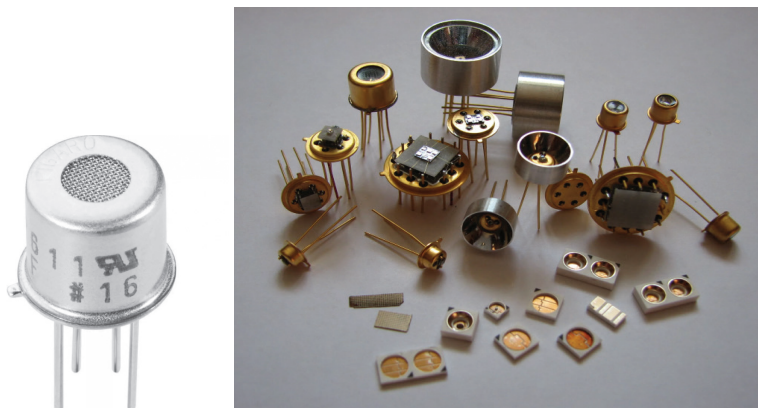


Рис. 6.1. Внешний вид химических сенсоров различного назначения

Химические сенсоры состоят, как правило, из трех составных частей: чувствительного слоя, преобразователя сигнала и электронного блока. На рис. 6.2 приведена функциональная схема измерения с помощью химического сенсора.

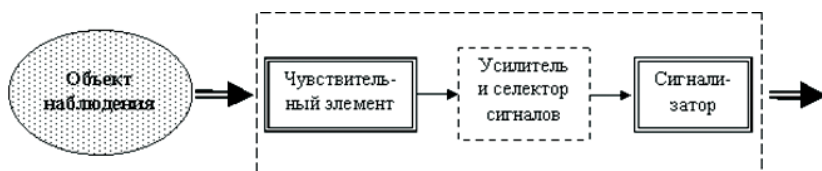


Рис. 6.2. Функциональная схема измерения с помощью химического сенсора

Важнейшей частью сенсора является преобразователь энергии химических, биохимических или физических процессов, лежащих в основе определения, в электрический сигнал. Последний передается в соответствующее электронное устройство для дальнейшей обработки. Для повышения избирательности определения перед чувствительным элементом иногда размещают селективные мем-

браны, которые избирательно пропускают частицы среды. При этом определяемое вещество диффундирует через полупроницаемую мембрану к тонкому чувствительному слою, в котором формируется аналитический сигнал.

Достоинства ХС: малые размеры, небольшая потребляемая мощность, быстроедействие, способность работы в автоматическом, автономном, часто в непрерывном режиме. По принципу работы и в зависимости от вида аналитического сигнала выделяют электрические, электрохимические, биохимические, оптические (люминесцентные) сенсоры, а также датчики, чувствительные к изменению массы, емкости и др.

В зависимости от характера отклика (первичного сигнала), возникающего в чувствительном слое ХС, последние подразделяют на различные типы (рис. 6.3).

6.2. Metalлооксидные химические сенсоры

Металлооксидные химические сенсоры, в которых в качестве материала чувствительного слоя выступают оксиды металлов, применяются значительно чаще других вследствие того, что исторически они появились раньше и более доступны. Принцип их действия основан на изменении проводимости оксида в присутствии анализируемых газов.

В качестве чувствительного материала используют ряд широкозонных полупроводников на основе оксидов олова, цинка, титана, вольфрама, индия и иридия при повышенной рабочей температуре. В некоторых случаях оксиды легируют металлами с каталитическими свойствами (палладий, платина). Особенно часто в качестве материала сенсора используют диоксид олова SnO_2 . Чувствительный слой располагается между двумя металлическими контактами поверх резистивного нагревательного элемента, обеспечивающего рабочую температуру сенсора на уровне 200–600 °С (рис. 6.4).

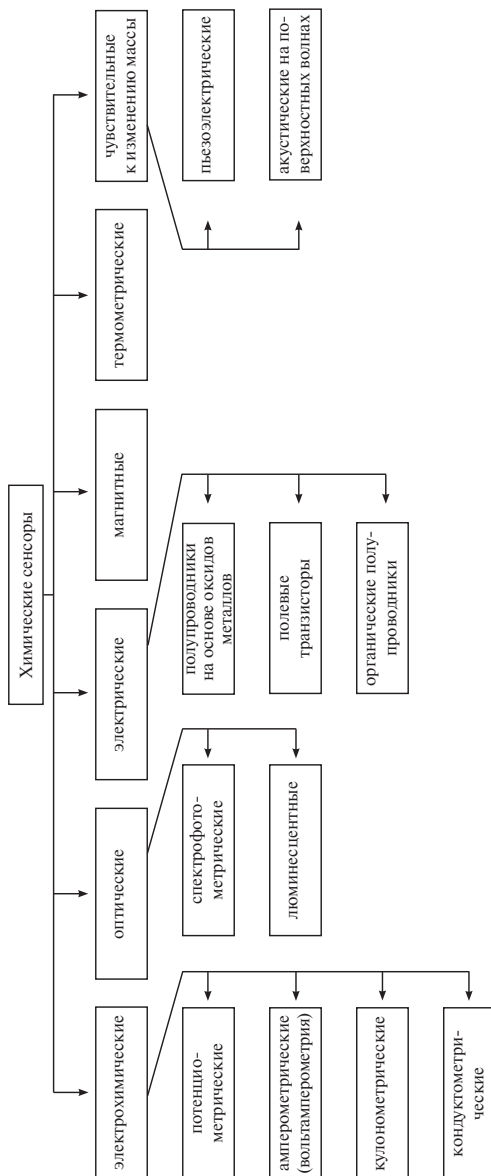


Рис. 6.3. Типы химических сенсоров

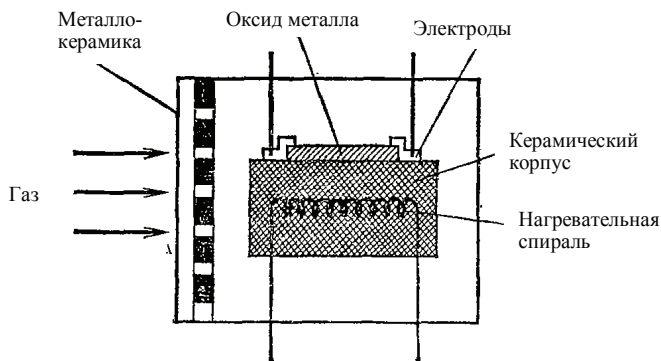


Рис. 6.4. Схема устройства металлооксидного химического сенсора

С целью снижения энергопотребления прибора и чрезмерных потерь на тепловыделение сенсоры формируются в минимальных габаритах с применением микроэлектронных технологий. Как видно из рис. 6.4, на одной стороне подложки из сапфира расположен тонкопленочный платиновый нагреватель, а на другой — чувствительные элементы и электроды. Незначительный температурный градиент между нагревателем и чувствительным слоем позволяет с высокой точностью поддерживать постоянную рабочую температуру путем стабилизации сопротивления нагревателя. Основной задачей, решаемой путем легирования оксидных материалов, является получение максимально достижимой специфичности по отношению к целевым компонентам газовых смесей. Дополнительные возможности повышения селективности предоставляет оптимальный выбор рабочей температуры.

С помощью металлооксидных химических сенсоров определяют такие газы, как O_2 , O_3 , H_2 , NO_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S , пары этанола и ацетона. Пределы определения газов и паров находятся в диапазоне 5–10 000 ppm. Чувствительность к озону для некоторых оксидов достигает 0,1 ppm. При этом характер их работы, как правило, многоразовый.

Из недостатков металлооксидных сенсоров следует отметить склонность к отравлению за счет летучих соединений серы, некото-

рых органических соединений, высокую (помеховую) чувствительность к парам воды и склонность к дрейфу базовой линии. Компенсация такого дрейфа обеспечивается процессорным устройством обработки данных.

6.3. Электрохимические сенсоры

В электрохимических сенсорах определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода. При этом измеряют электрический ток, который возникает вследствие восстановления или окисления активных веществ на рабочем электроде, либо на измерении разности потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом. Электролиты могут быть жидкими (H_2SO_4) или твердыми (ZrO_2 , Al_2O_3 , CsHSO_4). В конструировании электрохимических сенсоров можно отметить создание пленочных ионселективных электродов, в т. ч. на основе халькогенидных стекол, для анализа водных растворов, микросенсорных батарей для определения кислорода, водорода. На рис. 6.5 приведены внешний вид и устройство электрохимического сенсорного элемента.

Электрохимические сенсоры можно сравнить с обычной аккумуляторной батарейкой. Средний срок службы либо хранения составляет 9–36 месяцев, но стоит учитывать, что ресурс сенсора расходуется в независимости от того, используется он или нет. Чем больше размеры газочувствительного сенсора и чем больше в нем электролита, тем выше его стабильность работы, рабочий ресурс и чувствительность к газу.

Некоторые электрохимические сенсоры формируют выходной электрический сигнал, соответствующий текущему содержанию детектируемого газа, только при подаче на них напряжения питания. Другие электрохимические датчики способны создавать его самостоятельно, без каких-либо дополнительных источников питания.



Рис. 6.5. Внешний вид и устройство электрохимического сенсорного элемента

В целом электрохимические сенсоры характеризуются высокой избирательностью, чувствительностью, быстродействием, возможностью определения химических компонентов в относительно широком диапазоне концентраций.

6.4. Оптические волоконные химсенсоры

Оптические волоконные сенсоры (ОВС) используют в качестве чувствительных элементов химически активный материал, который наносится по торцу или боковой поверхности волокна. Для этого используют специально подобранные или синтезированные флуоресцентные красители, иммобилизованные в полимерной матрице. Луч света, распространяясь вдоль оптического волокна, производит своеобразный опрос химического покры-

тия, который отвечает изменениями в спектре флуоресценции. На рис. 6.6 приведены устройство и спектр флуоресценции ОВС на пары бутиламина.

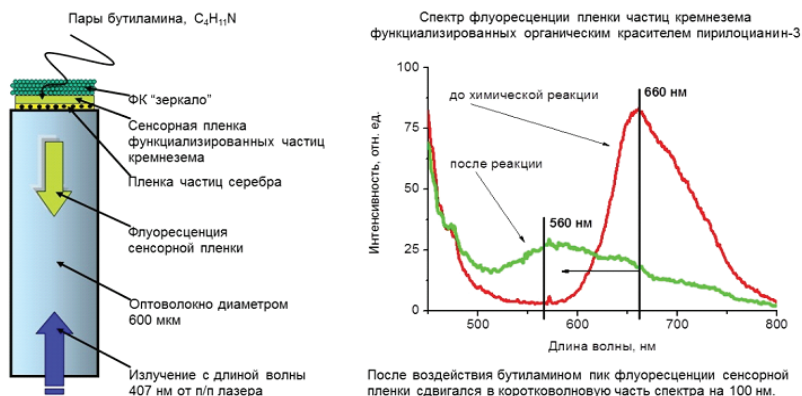


Рис. 6.6. Устройство и спектр флуоресценции оптического волоконного сенсора на пары бутиламина

Преимущества ОВС заключаются в коммерческой доступности весьма большого ассортимента флуоресцентных красителей.

Недостатки ОВС: сложность приборов данного типа, необходимость в источнике света, монохроматоре, что увеличивает энергопотребление и габариты. Кроме того, флуоресцентные красители имеют ограниченное время жизни из-за фотодеструкции.

6.5. Пьезосенсоры

Сенсоры на основе измерений приращения массы составляют семейство пьезоэлектрических сенсоров. Они разделяется на два подвида: кварцевые кристаллические микровесы (ККМ) и сенсоры на поверхностных акустических волнах (ПАВ). При экспозиции сенсоров в парах или газах последние адсорбируются на поверхности полимерного покрытия и изменяют резонансную

частоту. На рис. 6.7 приведена схема устройства пьезоэлектрического сенсора.

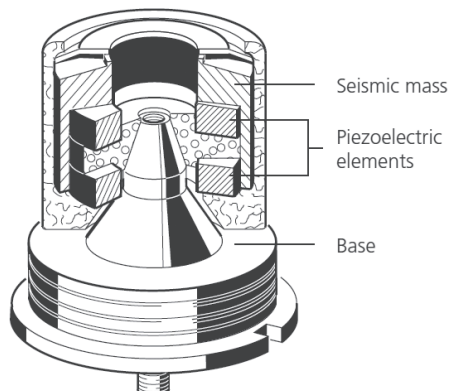


Рис. 6.7. Схема устройства пьезоэлектрического сенсора

Рассматриваются отдельные предложения по использованию в качестве сорбирующей фазы, например, для выявления паров взрывчатых веществ, специфических антител. Известны положительные результаты исследований специалистов по созданию устройств обнаружения следовых количеств токсических и отравляющих веществ с пределом обнаружения на уровне 1 пг. Характерная особенность ККМ связана с линейностью калибровочной кривой в широком динамическом диапазоне. Время отклика минимизируется путем уменьшения как размеров и массы кристалла кварца, так и толщины сорбционного слоя.

6.6. Сенсоры на основе каталитических полевых транзисторов

Сенсоры на основе каталитических полевых транзисторов (МОКПТ) включают чувствительные к газу металлооксид-кремниевые полевые транзисторы, в основу работы которых положены

химические реакции летучих органических соединений в активной зоне сенсора, ускоряемые каталитически активными металлами. Подвижные продукты реакции, диффундируя через затвор МОКПТ, изменяют электрические параметры транзистора, что и приводит к возникновению усиленного аналитического сигнала.

Типичная МОКПТ-структура включает полупроводниковую структуру p -типа с двумя легированными областями и металлическими контактами (рис. 6.8).

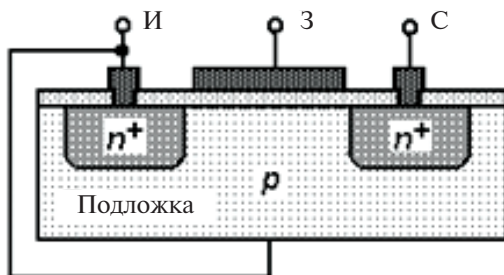


Рис. 6.8. Структура сенсорного элемента на основе каталитического полевого транзистора

Один из недостатков МОКПТ-сенсоров напрямую связан с принципом их функционирования, в соответствии с которым продукт каталитической реакции должен продиффундировать через каталитически активный слой. Для этого в компоновке сенсора предусматривается наличие своеобразного «окна» проницаемости между каталитически активным слоем и затвором транзистора.

6.7. Биосенсоры

Биосенсор — это аналитический прибор, в котором для определения химических соединений используются реакции этих соединений, катализируемые ферментами, иммунохимические реак-

ции или реакции, проходящие в органеллах, клетках или тканях. В биосенсорах биологический компонент сочетается с физико-химическим преобразователем. Биосенсоры представляют собой комбинированное устройство, состоящее из биокомпонента и электронного преобразователя. В качестве биокомпонента нашли применение ферменты, антитела, антигены, микроорганизмы, биологические мембраны, а в качестве преобразователя — электроды, полевые транзисторы, термисторы и др. Чувствительный элемент может быть создан также с помощью биоинженерии. Преобразователь сигнала может работать на различных физико-химических принципах (оптический, пьезоэлектрический, электрохимический, и т. д.), который преобразует отклик, появляющийся в результате взаимодействия аналита с биоселективным элементом, в другой сигнал, который удобнее измерить.

На рис. 6.9 приведена принципиальная схема работы биосенсора. Принцип работы устройства достаточно прост: на первом этапе действия устройства осуществляется «узнавание» биоэлементом специфического вещества, которое содержится в многокомпонентной смеси, на второй стадии осуществляется преобразование информации о протекании конкретной биохимической реакции в форму электрохимического сигнала. Электрический сигнал от трансдьюсера на последней стадии преобразуется в форму сигнала, которая приемлема для обработки.

Основная область применения биосенсоров — это анализ различных жидких объектов в медицине, биотехнологии, пищевой и химической промышленности. Самый известный пример коммерческого биосенсора — это биосенсор для измерения уровня глюкозы в крови, в котором используется фермент глюкозоксидаза. Чувствительность таких биосенсоров может достигать фемтоконцентраций.

Недостатки биосенсоров: невысокая стабильность, трудность получения биоорганических материалов постоянного состава, чувствительность к действию высоких и низких температур, бактерицидных загрязнений и др.

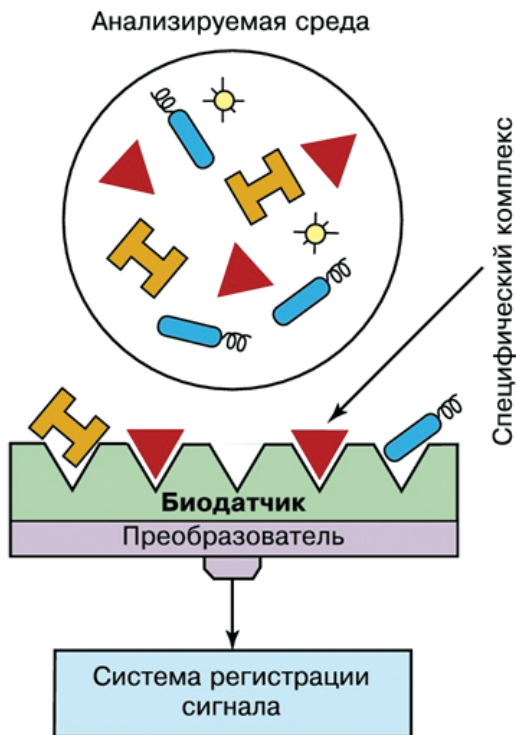


Рис. 6.9. Принципиальная схема работы биосенсора

6.8. Химические сенсоры на основе тонких пленок халькогенидов металлов

К числу перспективных материалов для химических сенсоров можно отнести соединения, основанные на гидрохимически осажденных полупроводниковых тонких пленках сульфида свинца PbS и твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$. Это продемонстрировали исследования, проведенные на кафедре физической и коллоидной химии Уральского федерального университета. О химических сенсорах на основе PbS , $Cd_xPb_{1-x}S$ в литературе практически не упоминает-

ся. В то же время они показали себя очень эффективными и селективными материалами для определения в воздушной среде оксида и диоксида азота, паров нитросоединений, меди и свинца в водных растворах. Использование для синтеза пленок гидрохимического осаждения позволит снизить себестоимость изготовления сенсорных элементов на их основе за счет простоты технологического оформления и низкотемпературного режима процесса.

На рис. 6.10 приведены данные по относительному изменению омического сопротивления сенсорной пленки, полученной при совместном осаждении сульфидов свинца и кадмия от времени ее контакта с воздушной смесью, содержащей $8 \text{ мг/м}^3 \text{ NO}_2$, при различной концентрации иодида кадмия в реакционной смеси. Наиболее чувствительные слои твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ обеспечивают устойчивое обнаружение NO_2 в воздухе уже при концентрации 0.02 мг/м^3 (0.02 ppm).

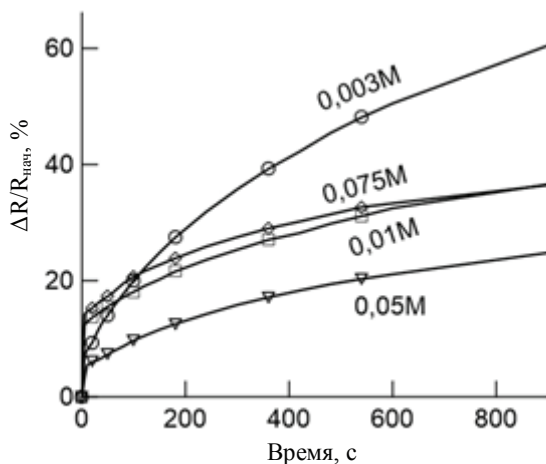


Рис. 6.10. Относительное изменение сопротивления пленки $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ от времени ее контакта с NO_2 при различной концентрации иодида кадмия в реакционной смеси.

Концентрация NO_2 в воздухе 8 мг/м^3

Рис. 6.11, на котором приведена диаграмма селективности пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ к NO_2 в сравнении с парами других азотосодержащих веществ, показывает высокую их избирательность.

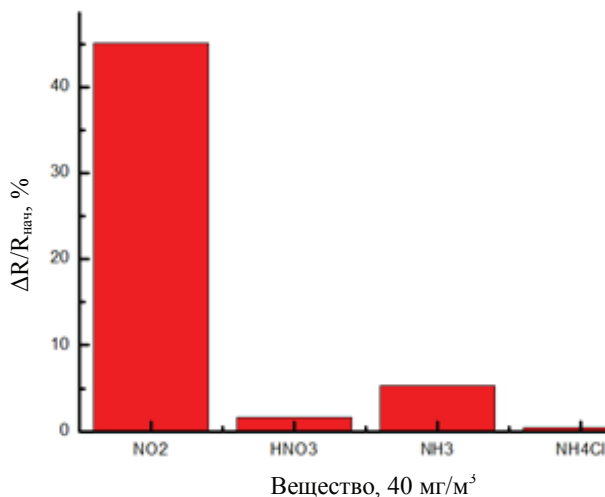


Рис. 6.11. Диаграмма селективности пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ к NO_2 в сравнении с парами других азотосодержащих веществ

Установлена линейная концентрационная зависимость отклика сенсорных элементов на основе пленок PbS и CuS к ионам соответственно свинца и меди в диапазоне концентраций 10^{-2} – 10^{-8} моль/л. Минимальная пороговая концентрация обнаружения ионов свинца в дистиллированной воде составила около 0,6 мкг/л при высокой избирательности по отношению к цинку, никелю, меди. При этом установлено возрастание отклика пленок PbS к свинцу вдвое за счет фотоактивации видимым светом.

Пороговая концентрация обнаружения меди в воде сенсорными элементами на основе CuS составила около 0,5 мкг/л. Выявлена рекордная поверхностная чувствительность гидрохимически осажденных пленок PbS и PbSe к присутствию в воде ионов рту-

ти до $260 \text{ мВ/рC}_{\text{Hg}}^2$, а также паров ртути в воздухе ниже ПДК. При этом во всех случаях процессы адсорбции газов и паров имели обратимый характер. Полученные результаты позволяют разработать на основе исследованных халькогенидных пленок высокочувствительные сенсорные элементы и устройства.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается принцип действия химического сенсора?
2. Из каких трех составных частей состоит химический сенсор?
3. На какие типы подразделяют химические сенсоры в зависимости от характера отклика (первичного сигнала), возникающего в чувствительном слое?
4. Какие газы и пары определяют с помощью металлооксидных химических сенсоров? Назовите типичные пределы обнаружения и недостатки этих приборов.
5. Каков средний срок службы либо хранения электрохимических сенсоров?
6. Назовите принцип работы семейства пьезоэлектрических сенсоров.
7. Что такое биосенсор? В чем его основное отличие?
8. Какую концентрацию диоксида азота в воздухе способны определять химические сенсоры на основе тонких пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$?

Глава 7. Наносенсоры

Наносенсоры — это чувствительные элементы, действие которых основано на наномасштабных эффектах. Это сенсор, имеющий нанометровый (менее 100 нм) масштаб, либо хотя бы в одном из трех измерений, либо относящийся к материалу в целом или его структурным элементам.

История наносенсоров неразрывно связана с историей нанотехнологий. Обнаружена чувствительность, а главное — уникальная избирательность наносистем к внешним воздействиям (свет, атмосфера, вибрация), которая позволяет использовать их в различных сенсорах, в том числе со смешанной электронно-ионной проводимостью. Исследуются наноразмерные молекулярные стержни и проволоки (*molecular rods and wires*), в том числе в качестве интерфейса между неорганическими материалами (например, двумя металлическими электродами). Предполагается, что со временем будет происходить их интегрирование с классической приборной базой.

Предпосылкой к разработке наносенсоров явилось не только создание новых наноматериалов, но и развитие нанотехнологии микросхем и нанoeлектромеханических систем с электрическим выходным сигналом. Широкое использование наноматериалов для производства сенсоров началось после работ по квантовым точкам (1980-е гг.), синтеза углеродных нанотрубок (1991 г.) и работ по оптическим свойствам наночастиц металлов и полупроводников (1990-е гг.).

Разнообразие наноматериалов и типов сенсоров, отличающихся по принципам действия и назначению, существенно затрудняет систематизацию опубликованных данных и создание всеобъемлющей классификации. Наноматериалы, используемые в химических сенсорах, предлагается разделить на следующие группы:

- наночастицы, нанокристаллы, нанопленки и квантовые точки, используемые в основном в оптических, в том числе и в биохимических, сенсорах (иммуносенсорах), реже — в электрохимических сенсорах (рис. 7.1);
- нанотрубки, наностержни, нановолокна, нанопроволоки, применяемые в первую очередь в электрических (эффект полевого транзистора) и электрохимических сенсорах, реже — в оптических (биохимических) и пьезосенсорах;
- сенсоры, основанные на использовании наноразмерных организованных структур (пленки Ленгмюра — Блоджетт и самоорганизованные моно- и полислои), применяемые в основном в оптических, поверхностно-акустических и пьезокварцевых (объемно-акустических) устройствах.

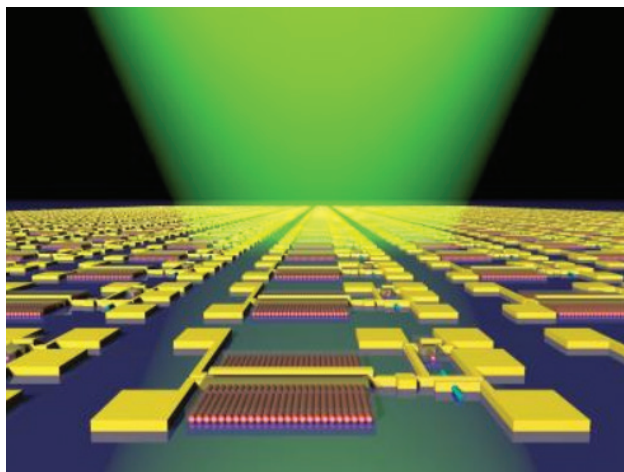


Рис. 7.1. Матрица фотосенсоров-пикселей
на основе селенида кадмия

Углеродные нанотрубки представляют собой протяженные структуры, состоящие из свернутых в однослойную (ОСНТ) или многослойную (МСНТ) трубку графитовых слоев. Диаметры на-

нотрубок могут варьировать от 0,714 нм (наименьший известный диаметр однослойных нанотрубок) до десятков нанометров. В настоящее время длина некоторых синтезированных нанотрубок превышает 10 см. В настоящее время показаны широкие возможности использования углеродных нанотрубок для создания наносенсоров. Исследованы сенсоры для сероводорода. Было установлено, что наносенсоры с углеродными нанотрубками, функционализированными аминогруппами обладают высокой чувствительностью к сероводороду в природном газе. На основе композита, содержащего многослойные углеродные нанотрубки и оксид рутения, был разработан неферментный сенсор глюкозы. При этом не наблюдалось существенных помех из-за наличия аскорбиновой и мочевой кислот. Известно о флуоресцентном сенсоре для определения гипохлорита. Сенсор основан на комплексе европия, который ковалентно связан с однослойной нанотрубкой. Описано получение сенсоров на основе углеродных нанотрубок, функционализированных порфирином и предназначенных для определения взрывчатых веществ (рис. 7.2).

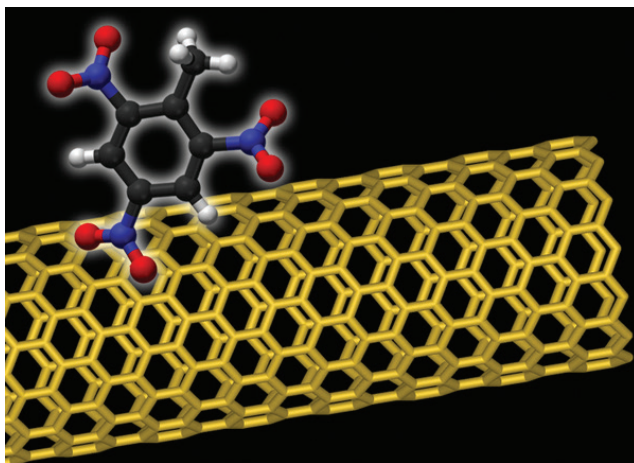


Рис. 7.2. Модель обнаружения молекул взрывчатых веществ на основе ароматических нитросоединений нанотрубкой

Методом молекулярной динамики показана возможность использования углеродных однослойных нанотрубок в качестве наносенсора для обнаружения благородных газов. Определение пикомолярных количеств аденозинтрифосфата с помощью сенсоров возможно на основе однослойных углеродных нанотрубок. Многослойные углеродные нанотрубки с успехом применяются для анализа адреналина.

Датчики, состоявшие из нанопроводов B_2O_3 , нанопроволок SnO_2 , ZnO и однослойных углеродных нанотрубок, успешно использовали для анализа таких важных промышленных газов, как водород, этанол и диоксид азота, в различных концентрациях и при разных температурах. Показана возможность применения углеродных нанотрубок для изготовления детектора инфракрасного излучения, установлена высокая чувствительность полученных сенсоров к ИК-излучению в ближнем и среднем диапазоне.

Графен — двумерная аллотропная модификация углерода (впервые получен в 2004 г.). Благодаря высокой подвижности носителей заряда графен является перспективным материалом для использования в наноэлектронике и, в частности, в качестве материала для наносенсоров. Был разработан гибкий биосенсор на основе графена для определения молочной кислоты, определение которой имеет важное значение в клинической практике, спортивной медицине и пищевой промышленности (рис. 7.3).

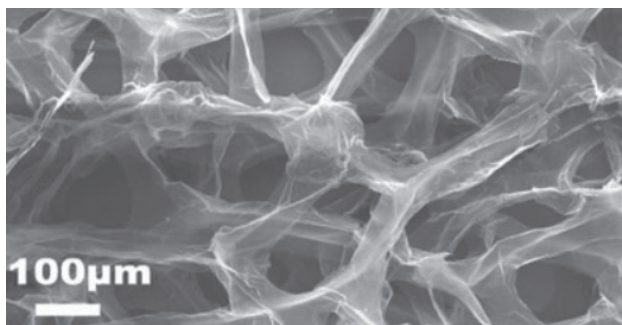


Рис. 7.3. Микроскопическое изображение графеновой пленки

Датчики на основе графена способны обнаружить лактат с чувствительностью от 0,08 до 20,0 мкМ в течение до 20 с. Для определения глюкозы в крови на основе оксида графена был разработан высокочувствительный электрохимический сенсор с пределом обнаружения до 0,34 мкМ. Кроме того, графеновый детектор очень легко чистить. Через него пропускают ток силой около 10 мА — этого достаточно, чтобы нагреть структуру настолько, чтобы произошла десорбция частиц газа. Такой механизм очистки не влияет на степень эффективности детектирования газов: процесс сорбции-десорбции газов полностью обратим, то есть это детектор многократного использования. Это делает технологию малоэнергозатратной: для очистки детектора не нужен внешний источник тепла.

Графеновый детектор «чувствовал» 100 миллионных долей диоксида азота в воздухе за 5–10 мин — сопротивление изменялось в пределах 10 %, что снова оказалось в 10 раз эффективнее коммерчески доступных детекторов. Это важно, так как многие виды взрывчатки, например нитроцеллюлоза и тринитротолуол (тротил), относятся к нитропроизводным и выделяют диоксид азота при постепенном разложении.

Восстановленный оксид графена, модифицированный оксидом цинка, может быть использован для получения датчика ультрафиолетового излучения, который по своим характеристикам существенно превосходит датчик на основе оксида цинка и отличается более низкой стоимостью.

Сенсор для определения водорода был разработан на основе одного наностержня из оксида цинка. Наносенсор обладал высокой селективностью к H_2 при низком отклике к O_2 , CO , CH_4 и парам этанола. Была предложена технология, позволяющая легко переносить наностержни оксида цинка на другие вещества и распределять их по поверхности.

Нанопроволока из In_2O_3 может служить химическим сенсором для определения NO_2 и NH_3 при комнатных температурах. Для определения этих газов также успешно используется и нанопроволока из ZnO . Сенсоры на основе нанопроволоки из SnO_2 показали высокий отклик при определении O_2 и CO . Высокую чувстви-

тельность, хорошую стабильность и малое время отклика показали сенсоры на основе нанопроволоки из ZnO при определении паров воды. Среди наносенсоров, содержащих оксидные нанопроволоки, следует отметить также наносенсоры на основе оксида галлия. Сенсор, содержащий кристаллическую нанопроволоку Ga_2O_3 , проявлял, в частности, высокую чувствительность к парам этанола при времени отклика около 2,5 с. Высокую чувствительность и избирательность продемонстрировали наносенсоры на основе оксида ванадия V_2O_5 по отношению к органическим аминам при комнатной температуре.

Исключительно высокой чувствительностью в сравнении с датчиками других типов обладают нанобиодатчики. По мнению специалистов, в будущем вся диагностика будет проводиться в режиме реального времени благодаря наносенсорам, которые будут вживлены в человеческий организм. Чипы небольшого размера смогут выявлять все болезни через несколько секунд после начала их развития в организме (рис. 7.4). Это поможет предотвратить миллионы смертей. По мнению специалистов, человечество может получить возможность вживлять наносенсоры уже в начале следующего десятилетия.

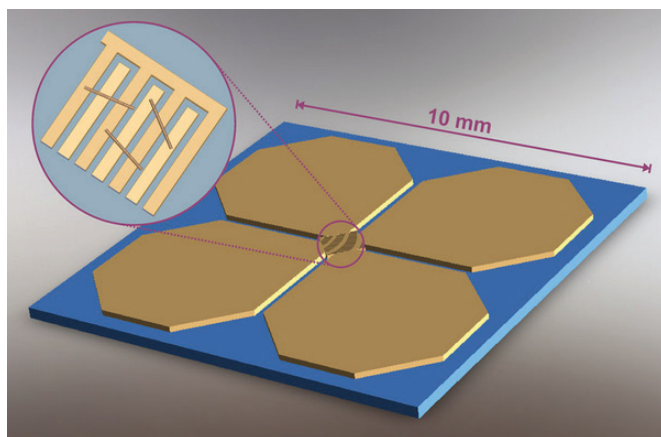


Рис. 7.4. Нанобиодатчик для медицинской диагностики

Один из вариантов биологических наносенсоров — нанопроволоки. Поскольку поверхность нанопроволоки легко поддается химической модификации, разработаны методы нанесения на нее распознающих элементов для различных молекул. Присоединение молекулы-мишени к поверхности нанопроволоки вызывает изменение ее электропроводности, которое легко измерить. Так, модифицированная биотином кремниевая нанопроволока может быть использована для обнаружения стрептавидина в пикомолярных концентрациях. Благодаря малому размеру, высокой чувствительности и возможности определения в режиме реального времени нанопроволоки являются перспективным материалом для чиповой прижизненной диагностики.

Необходимо отметить, что применение наносенсоров различных типов для анализа химических и биохимических процессов в живых системах стало революцией в медико-биологических исследованиях. Использование наносенсоров позволяет получать динамическую информацию о процессах, происходящих в живой клетке, без нарушения ее целостности и жизнеспособности. Только с помощью оптических наносенсоров возбуждающее излучение удастся доставить не только внутрь клетки, но и в специфические субклеточные пространства. Наносенсоры с успехом применяются для количественного определения аналитов в биологических средах, измеряемых атто- и пикомолями. Это направление получило название одномолекулярной детекции. Использование наносенсоров в биологии и медицине открывает новые возможности для диагностики, профилактики и лечения многих распространенных заболеваний.

С помощью наноэлектромеханических систем можно построить нанорецепторы, которые позволят отделять молекулы только одного типа. Программируемый рецептор отбирает только те молекулы, описание которых в данный момент передает центральный компьютер.

Классический нанорецептор, названный молекулярным сортирующим ротором, был предложен Эриком Дрекслером. Каждый ротор имеет «гнезда» по окружности, конфигурированные под определенные молекулы (рис. 7.5).

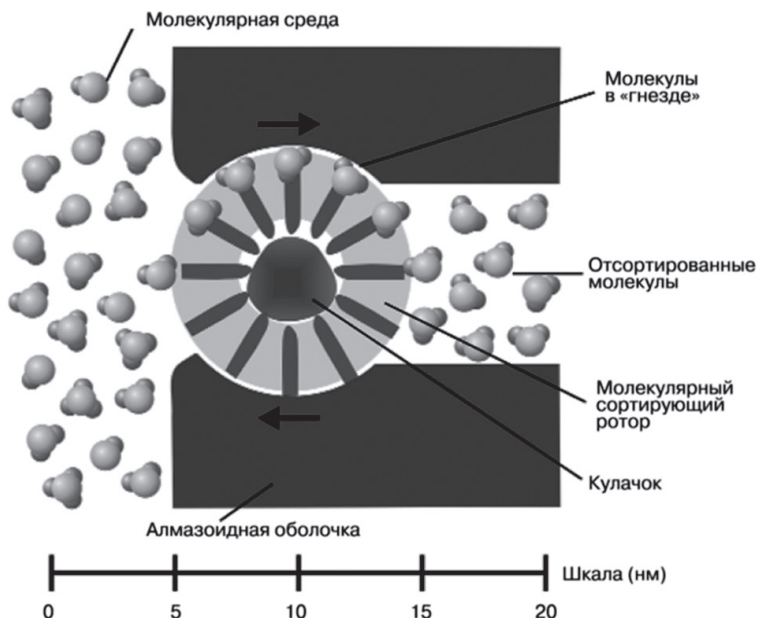


Рис. 7.5. Нанорецептор, названный молекулярным сортирующим ротором

Находясь в окружении молекул, «гнезда» селективно захватывают только заданные молекулы и удерживают их до тех пор, пока молекула не окажется внутри устройства. От «гнезда» ее отсоединяет стержень, расположенный внутри ротора. Такие роторы могут иметь размеры порядка ($7 \times 14 \times 14$ нм) и смогут сортировать молекулы со скоростью 10^6 в с.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите отличительные особенности наносенсоров.
2. На какие функциональные группы можно разделить наноматериалы, используемые в химических сенсорах?

3. Дайте характеристику углеродных нанотрубок и обрисуйте перспективы их использования в качестве наносенсоров.
4. Приведите примеры использования в качестве наносенсоров графена.
5. На основе каких материалов разрабатываются в настоящее время наносенсоры в виде наностержней и нанопроволоки?
6. Что такое нанобиодатчики? Приведите примеры возможных областей их широкого использования.
7. Что понимают под наносенсорами в виде наноэлектромеханических систем? Каковы их потенциальные возможности?

Список рекомендуемых источников

1. Алферов, Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепции и применения в физике, электронике и технологии / Ж. И. Алферов // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172, № 16. — С. 1072–1086.
2. Виглеб, Г. Датчики. Устройство и применение / Г. Виглеб; перевод с немецкого М. А. Хацернова. — Москва : Мир, 1989. — 196 с. — ISBN 5-03-000634-6.
3. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Шукин [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 1998. — Т. 32, № 4. — С. 385–410.
4. Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов : практикум / Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков, С. С. Туленин, Н. А. Форостяная; под общей редакцией В. Ф. Маркова. — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2017. — 284 с. — ISBN 978-5-7996-2141-4.
5. Гирвин, С. М. Квантовый эффект Холла. Необычные возбуждения и нарушенные симметрии / С. М. Гирвин ; перевод с английского А. Г. Арзамасцева, А. В. Широбокова; под редакцией С. Г. Новокшенова. — Москва ; Ижевск : Регулярная и хаотическая динамика, 2003. — 156 с. — ISBN 5-93972-288-1.
6. Горбачевич, А. А. Методы зонной инженерии для систем со сложным энергетическим спектром / А. А. Горбачевич, О. В. Жабицкий // Известия вузов. Электроника. — 2000. — № 4–5. — С. 53–57.

7. Датчики измерительных систем. В 2 книгах. Книга 1 / Ж. Аш, П. Андре, Ж. Бофрон [и др.] ; перевод с французского Н. В. Васильченко [и др.] под редакцией А. С. Обухова. — Москва : Мир, 1992. — 480 с. — ISBN 5-03-001641-4.
8. Евтихийев, В. П. Лазерная активная область с квантовой ямой и массивом квантовых точек / В. П. Евтихийев, О. В. Константинов, А. В. Матвеевцев // Журнал технической физики. — 2001. — Т. 27, № 6. — С. 65–70.
9. Звездин, А. К. Квантовая механика плененных фотонов. Оптические микрорезонаторы, волноводы, фотонные кристаллы / А. К. Звездин // Природа. — 2004. — № 10. — С. 12–22.
10. Зеегер, К. Физика полупроводников / К. Зеегер ; перевод с английского Р. Бразиса [и др.] ; под редакцией Ю. К. Пожелы. — Москва : Мир, 1977. — 616 с.
11. Зеркальная рентгеновская оптика / А. В. Виноградов, И. А. Брытов, А. Я. Грудский [и др.] под общей редакцией А. В. Виноградова. — Ленинград : Машиностроение, 1989. — 463 с. — ISBN 5-217-00598-X.
12. Измерения в промышленности : справочник : в 3 книгах / В. Бастль [и др.] ; под редакцией П. Профоса ; перевод с немецкого Е. К. Бухмана [и др.] под редакцией Д. К. Агейкина. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Металлургия, 1990. Кн. 1: Теоретические основы. — 492 с. — ISBN 5-229-00433-9. Кн. 2: Способы измерения и аппаратура. — 384 с. — ISBN 5-229-00434-7. Кн. 3: Способы измерения и аппаратура. — 344 с. — ISBN 5-229-00434-7.
13. Квантовая статистика систем заряженных частиц / В.-Д. Крефт, Д. Кремп, В. Эбелинг, Г. Репке ; перевод с английского И. П. Звягина, Э. М. Эпштейна, А. Г. Миронова. — Москва: Мир, 1988. — 406 с. — ISBN 5-03-000869-1.
14. Козелкин, В. В. Основы инфракрасной техники: учебник / В. В. Козелкин, И. Ф. Усольцев. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва : Машиностроение, 1985. — 264 с.

15. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Л. Эсаки, Б. А. Джойс, У. Менх [и др.] ; под редакцией Л. Ченга, К. Плога ; перевод с англ. под редакцией Ж. И. Алферова, Ю. В. Шмарцева. — Москва : Мир, 1989. — 600 с. — ISBN 5-03-000737-7.
16. Морозов, А. И. Фазовая диаграмма многослойных структур ферромагнетик — слоистый антиферромагнетик / А. И. Морозов, А. С. Сигов // Физика твердого тела. — 1999. — Т. 41, № 7. — С. 1240–1247.
17. Морозов, А. И. Шероховатость границы раздела слоев и фазовая диаграмма магнитных многослойных структур / А. И. Морозов, А. С. Сигов // Физика твердого тела. — 1997. — Т. 39, № 7. — С. 1244–1247.
18. Наноматериалы и нанотехнологии / Ж. И. Алферов, А. Л. Асеев, С. В. Гапонов [и др.] // Микросистемная техника. — 2003. — № 8. — С. 3–13.
19. «Необычные» доменные стенки в мультислоях ферромагнетик — слоистый антиферромагнетик / В. Д. Левченко, А. И. Морозов, А. С. Сигов, Ю. С. Сигов // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 1998. — Т. 114, № 5. — С. 1817–1826.
20. Поляков, В. И. Проектирование гибридных тонкопленочных интегральных микросхем : учебное пособие / В. И. Поляков, Э. В. Стародубцев. — Санкт-Петербург : НИУ ИТМО, 2013. — 80 с.
21. Упорядоченные массивы квантовых точек в полупроводниковых матрицах / Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, С. В. Иванов [и др.] // Успехи физических наук. — 1996. — Т. 166, № 4. — С. 423–428.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Основные понятия и определения	5
1.1. Функции и классификация датчиков и сенсоров	5
1.2. Активные датчики	9
1.3. Пассивные датчики	13
1.4. Комбинированные датчики	14
Вопросы для самоконтроля	14
Глава 2. Характеристики датчиков и сенсоров	16
2.1. Чувствительность датчика	16
2.2. Линейность характеристик датчика	19
2.3. Быстродействие датчика	20
2.4. Погрешности измерений физических величин и их причины.....	21
Вопросы для самоконтроля	31
Глава 3. Методы получения тонких пленок	33
3.1. Технологии изготовления тонкопленочных датчиков	33
3.3. Катодное (ионно-плазменное) напыление	37
3.4. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)	42
3.5. Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)	46
3.6. Эпитаксиальное осаждение	47
3.7. Методы химического осаждения из растворов	50
3.8. Материалы подложек	57
3.9. Функциональные материалы тонкопленочных датчиков	59
3.10. Формирование топологии тонкопленочных элементов	61
Вопросы для самоконтроля	63
Глава 4. Датчики видимого и ИК-излучения. Общая характеристика	65
4.1. Характеристика оптического излучения	66
4.2. Энергетические и светотехнические величины	67

4.3. Оптический спектр излучения.....	70
4.4. Основные законы ИК-излучения.....	71
4.5. Излучение нечерных тел	77
4.6. Прохождение ИК-излучения через земную атмосферу	79
4.7. Классификация источников ИК-излучения.....	81
4.8. Параметры и характеристики фотоприемников.....	83
Вопросы для самоконтроля	91
Глава 5. Тонкопленочные оптические датчики	93
5.1. Классификация приемников оптического излучения	93
5.2. Тепловые (неселективные) фотоприемники	94
5.3. Фотоприемники с внутренним фотоэффектом	99
5.4. Фотоэмиссионные датчики	107
5.5. Оптико-электронные преобразователи.....	108
5.6. Специальные типы фотоприемников	109
5.7. Датчики изображения	113
5.8. Способы охлаждения фотоприемников	115
Вопросы для самоконтроля	118
Глава 6. Твердотельные химические сенсоры	120
6.1. Общая характеристика твердотельных химических сенсоров.....	120
6.2. Металлооксидные химические сенсоры	122
6.3. Электрохимические сенсоры	125
6.4. Оптические волоконные химсенсоры	126
6.5. Пьезосенсоры	127
6.6. Сенсоры на основе каталитических полевых транзисторов.....	128
6.7. Биосенсоры.....	129
6.8. Химические сенсоры на основе тонких пленок халькогенидов металлов	131
Вопросы для самоконтроля	134
Глава 7. Наносенсоры	135
Вопросы для самоконтроля	142
Список рекомендуемых источников	144

